



Renata Tavares Fontes

Bacharel em Engenharia Agrícola e Ambiental

**Valorização de Resíduos Agroindustriais
como Adsorventes de Compostos Farmacêuticos e Metais Pesados**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Tecnologias de Produção e Transformação Agroindustrial

Orientadora: Maria Bernardo, Investigadora Doutorada,
FCT/UNL

Co-orientadora: Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca,
Professora Associada, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Doutor Fernando Henrique da Silva Reboredo

Vogais: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento
Matos

Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2020

Valorização de Resíduos Agroindustriais como Adsorventes de Micropoluentes

Copyright © Renata Tavares Fontes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedicatória

*Dedico este trabalho ao meu filho e aos meus pais, pois sem eles nada
disso seria possível...*

Agradecimentos

Agradeço a Instituição de Ensino, FCT, que possibilitou a escolha e desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Coordenador e Professor Dr. Fernando Lidon, e Professoras do Departamento, que apoiaram e acreditaram todo o tempo no meu potencial e valorizaram o estudo aqui exposto.

Agradeço imensamente às minhas Orientadoras, Professora Dra. Isabel Fonseca e Dra. Maria Bernardo, que pacientemente possibilitaram o referido trabalho.

Agradeço aos meus Professores da Uff que me apresentaram às Universidades de Portugal, Professor Leonardo Hamacher e Professora Daiana Cecchin.

Agradeço ao meu filho, José, por ter tido a paciência e compreensão de estar longe da mãe por todo o período do curso.

Agradeço mais ainda aos meus pais, Elizabeth e Gilberto, por ter cuidado do meu filho e por permitir que tudo fosse possível.

Agradeço ao meu amor, Rodrigo, por toda a dedicação, carinho e força nessa reta final do Mestrado.

Agradeço aos familiares, em especial minha avó, meus irmãos, sobrinhos, cunhadas, padrinhos, primos e tios que sempre estão conectados comigo, me dando força e incentivo.

Agradeço aos amigos, em especial Silvia, Érika, e Helen, que a PCE me apresentou e que me apoiaram e incentivaram desde sempre.

Agradeço amigos, em especial Helena que me apresentou a FCT e me recebeu em Portugal, e Renatas, Carla e Mário, amigos brasileiros que o curso me deu, que certamente ficarão para a vida.

Agradeço aos amigos e patrões Manoel e Ana que possibilitaram a efetivação desse sonho, e todos os amigos/parceiros de trabalho que a Traver me deu.

Gratidão!!!! Deus, obrigada por toda luta, por cada dia, por tudo!

Resumo

A necessidade do estudo sobre a valorização de resíduos se dá pela incapacidade do solo e da água em absorverem o descarte, do uso dos recursos naturais finitos, como a exploração de matéria-prima (carvão ativado comercial), e pela capacidade de tais produtos gerados a partir destes resíduos apresentarem características eficientes na adsorção de elementos importantes, como o fármaco vulgar tetraciclina e metais pesados como o Pb e o Cu, que são facilmente encontrados no meio hídrico e em diversas matrizes alimentares, sensivelmente na aquicultura. Como tal, utilizamos como base de estudo as biomassas produzidas em diversos países, com maior foco em Portugal e no Brasil, nomeadamente: Osso bovino; Carolo de Milho; Cortiça e Babaçu. Foram realizados estudos de eficiência de remoção e estudos cinéticos, com resultados verdadeiramente promissores no uso de carvões ativados derivados de biomassa, tanto para a remoção da Tetraciclina quanto para os Metais pesados, sendo o mais representativo o carvão derivado de osso. O uso destes carvões ativados como adsorvente de micropoluentes e metais, em tratamento de águas e resíduos de tratamentos é uma mais valia para o meio ambiente, a saúde humana e animal.

Palavras-chave: Valorização de Resíduos; Adsorção; Biomassa; Tratamento de água; Metais pesados; Tetraciclina.

Abstract

The need of studies about wastes valorization results from the inability of soil and water to absorb those wastes, the use of finite natural resources, such as, the exploration of raw materials (e.g. commercial activated carbon), and the potential of those wastes being converted into high-value products with adsorption properties to be used in the adsorption of important elements, such as, the common drug tetracycline and heavy metals such as Pb and Cu, easily found in water environment and in several food matrices, most commonly in aquaculture. Therefore, this work is focused on the use of biomasses with great relevance in Portugal and Brazil, namely: bovine bone; corn cob; cork and babassu. It was performed several adsorption studies to evaluate the removal of the adsorbates, and the biomass derived carbons presented truly promising results both for the removal of Tetracycline and for heavy metals, being the most efficient one the activated carbon derived from bovine bones. The use of these activated carbons as adsorbents for micropollutants and heavy metals, in water treatment and waste treatment is an Important Issue for the environment, human and animal health.

Keywords: Waste Recovery; Adsorption; Biomass; Water treatment; Heavy metals; Tetracycline.

Índice

INTRODUÇÃO	13
1.1 – TETRACICLINA (TTC).....	14
1.2 - METAIS PESADOS	15
1.2.1 - Chumbo (Pb).....	16
1.2.2 - Cobre (Cu).....	17
1.3 CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	18
1.4 CARVÃO ATIVADO DERIVADO DE BIOMASSA/RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	19
1.4.1 - Cortiça.....	20
1.4.2 – Osso bovino	21
1.4.3 - Babaçu	22
1.4.4 - Carolo de milho.....	23
ADSORÇÃO	25
2.1 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.....	28
2.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	28
2.3 MODELAÇÃO MATEMÁTICA	29
MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 - ENSAIOS DE ADSORÇÃO – METODOLOGIA GERAL.....	32
3.1.1 - Curva de Quantificação da TTC	32
3.1.2 - Estudo cinético de adsorção da TTC.....	33
3.1.3 - Preparação das soluções de chumbo e cobre.....	34
3.1.4 - Estudo cinético de adsorção de Pb²⁺ e Cu²⁺.....	34
RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1 – ADSORÇÃO DE TTC COM OS CARVÕES ATIVADOS – ESTUDOS PRELIMINARES	35
4.2 ESTUDO CINÉTICO DE REMOÇÃO DE TTC COM OS CARVÕES ATIVADOS.....	36
4.3 – ADSORÇÃO DE Pb²⁺ E Cu²⁺ COM OS CARVÕES ATIVADOS – ESTUDOS PRELIMINARES.....	45
4.4 ESTUDO CINÉTICO DE REMOÇÃO DE Pb²⁺ COM OS CARVÕES ATIVADOS.....	48
CONCLUSÃO	61
BIBLIOGRAFIA	63
ANEXO.....	71

Lista de Tabelas

TABELA 1: PHPCZ, ANÁLISE PRÓXIMA E ANÁLISE ELEMENTAR DOS CARVÕES ATIVADOS.....	31
TABELA 2: PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CARVÕES ATIVADOS.	32
TABELA 3: PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS COM O AJUSTE DOS MODELOS CINÉTICOS UTILIZADOS.	44
TABELA 4: PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS COM O AJUSTE DOS MODELOS CINÉTICOS UTILIZADOS.	60
TABELA 5 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE TTC COM O CARVÃO CAC.....	71
TABELA 6 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE TTC COM O CARVÃO OSSO (OSSO).	72
TABELA 7 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE TTC COM O CARVÃO CAROLO DE MILHO (CM)	73
TABELA 8 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE TTC COM O CARVÃO CORTIÇA (COR)	74
TABELA 9 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO Pb2+ COM O CARVÃO COMERCIAL (CAC).....	74
TABELA 10 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE Pb2+ COM O CARVÃO OSSO.....	75
TABELA 11 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE Pb2+ COM O CARVÃO CAROLO DE MILHO (CM)	75
TABELA 12 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE Pb2+ COM O CARVÃO CORTIÇA (COR)	76
TABELA 13 - DADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE Pb2+ COM O CARVÃO BABAÇU (BAB)	76

Lista de Figuras

FIGURA 1: POROSIDADE DO GRÃO DE CARVÃO COMUM E DO ATIVADO. FONTE: SOUZA, 2018; FERREIRA, 2019.	26
FIGURA 2. ESTRUTURAS E DIMENSÕES DAS DIFERENTES ESPÉCIES PROTONADAS E DES	31
FIGURA 3 - RETA DE QUANTIFICAÇÃO DE TTC (MG/L)	33
FIGURA 4 - FILTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DO ESTUDO CINÉTICO.	33
FIGURA 5 - % DE REMOÇÃO (A) E CAPACIDADES DE ADSORÇÃO (B) DE TTC COM OS VÁRIOS CARVÕES ATIVADOS.	
CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL}$ TTC= 70 MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.01 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 15 ML, TEMPO DE AGITAÇÃO = 24 H.	36
FIGURA 6 - CURVA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE TTC COM O CARVÃO CAC. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL}$ TTC= 80 MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.005 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 25 ML.	37
FIGURA 7 - MODELO CINÉTICO PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) NÃO-LINEAR AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM CARVÃO CAC.	38
FIGURA 8 - CURVA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE TTC COM O CARVÃO OSSO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL}$ TTC= 80 MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.005 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 25 ML.	39
FIGURA 9 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) NÃO-LINEAR AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM CARVÃO OSSO.	40
FIGURA 10 - CURVA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE TTC COM O CARVÃO DERIVADO DE CAROLO DE MILHO, CC.CO2.	
CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL}$ TTC= 80 MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.005 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 25 ML.	41
FIGURA 11 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) NÃO-LINEAR AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO CC.CO2.	42
FIGURA 12 - CURVA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE TTC COM O CARVÃO DERIVADO DE CORTIÇA, CO.H3PO4. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL}$ TTC= 80 MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.005 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 25 ML.	43
FIGURA 13 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) NÃO-LINEAR AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO CO.H3PO4.	44

FIGURA 14 - % DE REMOÇÃO (A) E CAPACIDADES DE ADSORÇÃO (B) DE Pb^{2+} COM OS VÁRIOS CARVÕES ATIVADOS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL} Pb^{2+} = 200$ MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.005 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 15 ML, TEMPO DE AGITAÇÃO = 24 H.	46
FIGURA 15 - % DE REMOÇÃO (A) E CAPACIDADES DE ADSORÇÃO (B) DE Cu^{2+} COM OS VÁRIOS CARVÕES ATIVADOS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL} Cu^{2+} = 100$ MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.005 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 15 ML, TEMPO DE AGITAÇÃO = 24 H.	47
FIGURA 16 - CURVA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE Pb^{2+} COM O CARVÃO CAC. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL} Pb^{2+} = 200$ MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.005 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 15 ML.....	48
FIGURA 17 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) LINEAR AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO CAC.....	49
FIGURA 18 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) NÃO-LINEAR AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO CAC.	50
FIGURA 19 - CURVA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE Pb^{2+} COM O CARVÃO OSSO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL} Pb^{2+} = 200$ MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.005 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 15 ML.	50
FIGURA 20 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) LINEAR AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO OSSO.....	51
FIGURA 21 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) NÃO-LINEAR AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO OSSO.	52
FIGURA 22 - CURVA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE Pb^{2+} COM O CARVÃO CM (CC.CO2). CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL} Pb^{2+} = 200$ MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.005 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 15 ML.	53
FIGURA 23 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) LINEAR AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO CM (CC.CO2).....	54
FIGURA 24 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) NÃO-LINEAR AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO CAROLO DE MILHO (CC.CO2).....	55
FIGURA 25 - CURVA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE Pb^{2+} COM O CARVÃO COR (CO.H3PO4). CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL} Pb^{2+} = 200$ MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.005 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 15 ML. ...	55
FIGURA 26 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) LINEAR AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO CORTIÇA (CO.H3PO4).	56
FIGURA 27 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) NÃO-LINEAR AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO CORTIÇA (CO.H3PO4).....	57
FIGURA 28 - CURVA CINÉTICA DE REMOÇÃO DE Pb^{2+} COM O CARVÃO BAB. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: $C_{INICIAL} Pb^{2+} = 200$ MG/L; MASSA DE CARVÃO = 0.005 G; VOLUME DE SOLUÇÃO = 15 ML.....	58
FIGURA 29 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) LINEAR AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO BABAÇU (BAB).....	59
FIGURA 30 - MODELO CINÉTICO DE PSEUDO 1ª (A) E 2ª ORDEM (B) NÃO-LINEAR AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS COM O CARVÃO BABAÇU.....	59

Lista de Abreviaturas

- TTC - Tetraciclina
- ETA - Estação de Tratamento de Água
- ETAR - Estação de Tratamento de Água Residual
- EPAL - Empresa Portuguesa de Águas Livres
- FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
- CAC - Carvão Ativado de Comercial
- HAP - Hidroxiapatita
- CC.CO₂/ CM - Carvão Ativado de Milho
- COR/ CO.H₃PO₄ - Carvão Ativado de Cortiça
- BAB - Carvão Ativado de Babaçu
- OSSO - Carvão Ativado de Osso Bovino
- ICP-ACES - Espectrometria de Emissão atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
- UV-Vis Ultravioleta-visível
- pH - Potencial hidrogeniônico
- pH_{PCZ} - Potencial hidrogeniônico ponto de carga zero



Introdução

A valorização de resíduos é uma das soluções para a redução do volume do lixo gerado pelas cidades em todo o mundo. De acordo com a PORDATA (2020) são geradas cerca de 2,26 bilhões de toneladas de resíduos que poderiam ser valorizados em forma de reciclagem e/ou sendo matéria-prima de um novo produto na Europa, dos quais 49,35 milhões de toneladas são de resíduos químicos e médicos, 84,99 milhões de toneladas são resíduos de origem animal e vegetal.

No presente trabalho será abordada a valorização de resíduos de biomassa provenientes da Agroindústria, nomeadamente: Cortiça (Silvicultura); Osso (Pecuária); Babaçu (Extrativismo) e Carolo de milho (Agrícola). Estes foram convertidos em carvão ativado e aplicados na remoção de contaminantes a partir de meios aquosos. As suas capacidades de adsorção foram avaliadas através de ensaios cinéticos. O desempenho dos carvões ativados derivados de resíduos agroindustriais foi comparado com o de um carvão ativado comercial.

Foram selecionados como contaminantes a estudar o composto farmacêutico Tetraciclina e os metais pesados Chumbo e Cobre, pelo risco que a sua presença em meios aquáticos representa para a saúde do ser humano e para o meio ambiente.

1.1 – Tetraciclina (TTC)

A tetraciclina é um dos antibióticos mais vulgares para tratamento em seres humanos e animais, podendo ser encontrado no meio ambiente tanto devido aos excrementos quanto "*In natura*", por descarte ou quando utilizado em aquacultura por este método. É facilmente encontrado nos lodos de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs) e também nos lodos dos tanques de piscicultura.

A problemática da tetraciclina, assim como de outros antibióticos, é o risco de indução da resistência às bactérias, e de acordo com (FERREIRA, 2014), esse tipo de substância, que é denominada como micropoluentes emergente, devido a não possuir monitoramento sobre sua ecotoxicidade, potenciais efeitos na saúde, na percepção pública e na monitorização de dados referentes à sua ocorrência nos diversos compartimentos ambientais, assim como seus efeitos combinados com outros elementos químicos, orgânicos ou inorgânicos.

Ainda de acordo com (FERREIRA, 2014) e (MULROY, 2001), cerca de 50 a 90 % dos fármacos utilizados na medicina humana e/ou veterinária são excretadas ou lançadas diretamente para o ambiente, podendo proporcionar as mais diversas consequências nos organismos terrestres e aquáticos. Esses elementos estão sendo detetados em águas superficiais, efluentes industriais, alimentos, emissões gasosas, amostras de sangue e urina, solos e até em ovos de pássaros (KOESTER et al., 2005).

Além disso, há uma dificuldade a nível de tratamento nas Estações de Tratamento de Águas (ETAs) e (ETARs), pois estas substâncias podem, apresentar alta solubilidade em água e/ou as suas características não se alterarem facilmente ao longo das várias etapas de tratamento, fazendo com que estes micropoluentes permaneçam no meio, podendo causar distúrbios metabólicos, neoplasia maligna e indução de bactérias mais resistentes (BILA & DEZOTTI, 2003; GISELLI et al., 2007; FERREIRA, 2014).

Fármacos como paracetamol e ibuprofeno foram encontrados em níveis vestigiais tanto em Lisboa, na água de abastecimento, pela EPAL (Empresa

Portuguesa de Águas Livres), quanto nos Rios do Douro, Minho, Tâmega e Lima, neste último, em níveis mais acentuados devido a descarga de água residual sem qualquer tratamento (SANTOS, et al, 2013; PAÍGA et al., 2013; FERREIRA, 2014).

De acordo com (MATOS, 2017), tetraciclinas (TTC) são antibióticos frequentemente utilizados na veterinária, nomeadamente na aquacultura para tratar ou prevenir infeções nos peixes e invertebrados, visando minimizar as perdas e a favorecer o aumento da produção de peixes. Dados da (FAO, 2005) relatavam um uso de 92,3% de oxitetraciclina e 23,1% a clorotetraciclina pelos treze países com maior produção de aquacultura (SAPKOTA, et al., 2008). E estima-se que cerca de 80% dos antibióticos utilizados na alimentação dos peixes são excretados ou permanecem na água, conduzindo à sua contaminação em concentrações elevadas (CABELLO, et al., 2013).

De acordo com (BONILHA, 2019), a necessidade de utilização de tecnologias para minimizar os custos do tratamento de águas residuais que podem simultaneamente remover vários contaminantes é fonte de pesquisas como esta. A adsorção é uma dessas técnicas e a utilização de biomassa para a produção de adsorventes como o carvão ativado é uma mais valia para o meio ambiente, de baixo custo, tanto a nível de descarte e disposição, quanto em permanência de compostos no meio. A Adsorção é uma técnica de fácil manuseio e alta eficiência para remoção de contaminantes em baixas concentrações (MA et al., 2015; BERNARDO et al., 2017; COUTO JUNIOR et al., 2014; DE LUNA et al., 2017; DIAS et al., 2018; HOPPEN et al., 2019; JARIA et al., 2019; ZBAIR; AIT AHSAINE; ANFAR, 2018).

1.2 - Metais Pesados

(BONILHA, 2019) referencia que as contaminações de metais tóxicos são centralizadas, oriundos de efluentes de indústrias, como metalúrgicas, mineradoras, de baterias e outras (BARHOUMI et al., 2019; KADIRVEL et al., 2001; SAHA e PAUL, 2019) e aplicação direta de compostos metálicos em sistemas aquosos, como o sulfato de cobre em pisciculturas ou o cloreto de ferro no tratamento químico de efluentes industriais e domésticos, podendo causar a contaminação dos meios hídricos (SAMPAIO et al., 2013).

De acordo com (COSTA, 2015), com a exposição continuada e a longo prazo por metais pesados, doenças oncológicas podem ser observadas, e em curto prazo e concentração elevada, pode ocorrer envenenamento (PINTO E RAMOS, 2008). A principal via de contaminação por metais pesados é por meio da alimentação para a maioria dos indivíduos (CALDERÓN et al., 2003; ZUKOWSKA ukowska e BIZIUK, 2008). Para além destas vias de exposição, a falta de higiene, ausência de proteção para lidar com o solo contaminado (como por exemplo, o uso de luvas) e/ou a inalação de partículas suspensas na atmosfera também contribuem para casos de toxicidade (ALLOWAY, 2013).

(ROCHA, 2009), diz que os metais pesados são quimicamente muito reativos e bioacumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los de uma forma rápida e eficaz (AVILA-CAMPOS, 2008 e COLACIOPPO, 2001). Segundo Sérgio Colacioppo, este tipo de metais apresenta grande afinidade pelo oxigénio formando óxidos metálicos e pelo enxofre originando sulfatos (AVILA-CAMPOS, 2008 e 2007, COLACIOPPO, 2001). E há compostos para os quais os metais pesados apresentam afinidade em nosso corpo, podendo levar a uma alteração da sua estrutura que no caso específico de uma enzima poderá conduzir a redução da sua atividade parcial ou total (AVILA-CAMPOS, 2007, LEITE E AMORIM, 2001, COLACIOPPO, 2001).

Ainda segundo (ROCHA, 2009), o chumbo, o mercúrio e o cádmio são metais que em qualquer nível de concentração são prejudiciais, encontrados em alimentos, incluindo a água de consumo, e têm contribuído para casos de intoxicação prolongada ou crônica. A ingestão de pescado também significa um risco acrescido de contaminação, maior até do que nos vegetais nas mesmas condições. (KLAASSEN, 2001, VRIES, 1996, GIMBERT et al. 2008, CALABUIG, 2004, LEITE E AMORIM, 2001, SMITH & SMITH, 1981, GUIARD, 2006, ABREU & SUZUKI, 2002, MATOS, 2004 e CASTILHOS et al., 2005).

1.2.1 - Chumbo (Pb)

No presente trabalho iremos utilizar o metal Chumbo como adsorvato, na versão de Pb^{2+} que é a mais comum e que apresenta mais interesse na química

ambiental, e que apresenta uma concentração média no solo que varia entre 2 e 200 mg kg⁻¹ (ROSS, 1994). O Pb²⁺ torna-se biodisponível (menos solúvel) em pH alcalino e é um elemento tóxico, considerando que está na categoria de elementos não-essenciais aos organismos mamíferos, incluindo os homens, podendo em exposições mais severas causar danos aos rins, cérebro, produção de hemoglobina e na fertilidade masculina (PERK, 2006).

(ROCHA, 2009) fala que o chumbo pode ser encontrado tanto na natureza, em rochas magmáticas e sedimentares, quanto pela fabricação humana em baterias, na produção de químicos, no fabrico de vidros e cerâmicas, em plásticos, roupas, emissões de gases nas indústrias e outros (PERK, 2006; PINTO, 2007), porém com percentuais mais significativos em tintas à base de chumbo (PERK, 2006; STEINNES, 2013),

Crianças absorvem 50% do chumbo ingerido, já um adulto, apenas 5%, logo a preocupação com este tipo de contaminação para o público infantil é de extremo interesse e importância. A relação de níveis de chumbo no solo e no sangue já são estudados (LAIDLAW e FILIPPELLI, 2008; MIELKE e REAGAN, 1998; MIELKE et al., 2007).

1.2.2 - Cobre (Cu)

(ROCHA, 2009) ainda referencia que o cobre é classificado como metal de transição e as formas mais comuns deste metal são Cu⁺ e Cu²⁺, pertencendo ao grupo de elementos essenciais, logo precisamos deste elemento para diversas funções vitais em nosso organismo (PERK, 2006, KHOLODOVA, IVANOVA e KUZNETSOV, 2011, HALL e WILLIAMS, 2003; PERK, 2006).

O cobre está presente, por exemplo, nos fungicidas utilizados em vinhas e em pomares, que necessitam de serem tratadas várias vezes ao ano, possibilitando acumulação de cobre no solo e fototoxicidade (GOES et al., 2004). Pode estar presente também em efluentes provenientes da silvicultura, sabendo que o cobre está presente nas rações suínícolas em forma de sulfato de cobre para

promover o crescimento dos porcos; também é frequentemente encontrado em lamas de tratamento de águas residuais (ROCHA, 2009).

Em solos mais ácidos a disponibilidade do cobre é mais intensa, logo é possível remediar este tipo de contaminação com uma correção ao nível de pH neutro, por meio de uma calagem, por exemplo, e a adição de matéria orgânica também influencia nesta redução por meio da quelação (PERK, 2006; VARENNES, 2003). Quanto maior a disponibilidade de argila no solo, mais elevadas são quantidades de fundo de cobre, na sua maioria (OORTS, 2013).

1.3 Carvão Ativado Comercial

No presente trabalho estudamos opções para substituição do uso do carvão mineral ou vegetal comercial para o Carvão de biomassa, devido a dois fatores principais: o carvão mineral é proveniente de fonte não renovável, e ambos têm custos associados mais elevados.

De acordo com (SILVA, 2016; QUINTIERE, 2015), os principais impactos socioambientais de diferentes origens de carvão são:

- Carvão Vegetal: Desmatamento; Redução da biodiversidade; Poluição atmosférica; Emissão de Gases de Efeito Estufa; e Problemas relacionados a más condições de trabalho;
- Carvão Mineral: exploração de recurso não renovável; Drenagem ácida; Problemas à saúde humana; Variação nas propriedades de aquíferos; Contaminação química; Variação na morfologia de terrenos; Emissão de Gases de Efeito Estufa; e Chuva Ácida.

Para efeitos comparativos, neste trabalho foi também utilizado um carvão ativado comercial da NORIT, com a referência GAC 1240W, a que designámos como "CAC".

1.4 Carvão ativado derivado de Biomassa/Resíduos Agroindustriais

Os carvões ativados a partir de biomassa podem apresentar elevada eficiência na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos devido às suas características químicas e estrutura porosa. (TRAN et al., 2019, BONILHA, 2019).

A ativação química ou física do carvão ativado, passa sempre por uma prévia carbonização, seguida por tratamento físico ou químico, visando a principal propriedade de um carvão ativado: o aumento da área específica e consequentemente sua porosidade (SHEN, 2015, BONILHA, 2019).

Ainda de acordo com (BONILHA, 2019), no processo de fabricação do carvão ativado há controle das seguintes características, para uma determinada aplicação específica para o qual o carvão está sendo fabricado (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018):

- Distribuição do tamanho de poros;
- Área específica;
- Atividade química da superfície;
- Resistência mecânica, entre outros.

De acordo com (FÉLIX, 2018), os carvões ativados a partir de biomassas são economicamente viáveis, podendo ser utilizados para diversas finalidades, tais como (AHMAD et al., 2014; QIAN et al., 2015):

- Remediador de solos (fornecendo carbono, minerais e estrutura aos solos, aumentando a capacidade de retenção de água e proporcionando a diminuição da quantidade de fertilizantes aplicados aos solos);
- Adsorvente de metais pesados presente nos solos, assim como poluentes presentes na água e no ar; e
- Catalisador em diversas reações químicas.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado em processo de adsorção sendo comercialmente produzido a partir (SUZUKI, 1990; BONILHA, 2019):

- Antracito;
- Lignita;
- Madeira;
- Cascas e caroços de frutos; e
- Polímeros sintéticos.

1.4.1 - Cortiça

De acordo com (DIREITO, 2011), a indústria da cortiça, uma das mais importantes de Portugal, sendo o país o maior distribuidor mundial, seguida da Espanha, consiste na extração da cortiça do sobreiro, e este procedimento tem o nome de descortiçamento, e cerca de um terço da área mundial de sobreiros está situada em Portugal, da qual mais de 70% está localizada no Alentejo.

A cortiça apresenta as seguintes características físicas (DIREITO, 2011):

- Leve;
- Elástico,
- Praticamente impermeável a gases e líquidos;
- Isolante térmico e eléctrico; e
- Absorvedor acústico e vibrático, sendo também inócuo e praticamente imputrescível, apresentando a capacidade de ser comprimido sem expansão lateral.

Ainda de acordo com (DIREITO, 2011), a cortiça apresenta uma variedade muito grande de aplicação e uso em diversas indústrias, tais como: a indústria alimentar, construção civil, desporto, vestuário e calçado, industrial, ambiental, manutenção/limpeza de equipamentos, decoração e mobiliário, entre outras.

A cortiça já é um produto com qualidades ambientais inerentes, pois além de ser um material natural, reciclável e ecológico, e além dessas qualidades ainda captura uma quantidade de CO₂ importante enquanto está em seu desenvolvimento, quando se compara a outros produtos (DIREITO, 2011).

Além de todas essas qualidades, o pó da cortiça que é gerado em grande volume na indústria, pode ser valorizado para (DIREITO, 2011) :

- Tratamento das águas ruças, efluente proveniente da produção do azeite, com alta carga poluente, promovendo uma redução em sua carga poluente e originando um novo produto que pode ser utilizado como fertilizante ou como biomassa para queima e produção de energia;

- A maior parte do volume de pó de cortiça é utilizado para a produção de energia para o próprio setor através da queima, processo já muito enraizado nas indústrias;
- Matéria prima para a indústria de medicamentos, devido os químicos presentes no pó de cortiça podem ser aproveitados através de uma extração por reação directa ou indirecta dando origem a variados produtos;
- Pode ser utilizada como adsorvente de limpeza durante o derramamento de óleos, solventes ou compostos orgânicos, podendo mesmo ser aplicada em derrames na água; e
- Como adsorvente na remoção de metais pesados (como o chumbo, crómio, níquel, zinco e ferro), em regime contínuo, em soluções aquosas.

No presente trabalho o pó de cortiça foi utilizado como precursor de carvão ativado na remoção de TTC e de chumbo e cobre.

A cortiça foi cedida pela Corticeira Amorim (Mozelos, Portugal). O material com fração de 1 mm, nomeado "COR", foi submetido a ativação química por meio de impregnação com ácido fosfórico (H_3PO_4), adaptado de (El-HENDAWT et al. (2001)), com uma razão mássica 1:1. Após a impregnação a misturas de cortiça e agente químico foi submetida a carbonização/ativação a 500°C durante 2 h, O carvão resultante foi sucessivamente lavado com água até se atingir um pH neutro e foi designado por CO.H3PO4 (BONILHA, 2019).

1.4.2 – Osso bovino

De acordo com (SILVA, 2019), o carvão de ossos bovinos são mais uma opção de adsorvente com dupla vantagem para o meio ambiente, de baixo custo e alta disponibilidade de subproduto da pecuária, e é chamado de carvão negro ou pigmento preto (MESQUITA, 2016, PATEL et al., 2015).

Sua produção é feita por processos de pirólise ou calcinação, normalmente com ativação física (NIGRI, 2016; PATEL et al., 2015), sempre utilizando as partes mais rígidas, devido suas propriedades mecânicas e de porosidade, o que

possibilita a formação de meso e macroporos de interesse na adsorção (BONECHAR, 2018; MESQUITA, 2016).

(SILVA, 2019) ainda referencia que ao contrário da maioria dos carvões ativados, o de osso apresenta uma composição de cerca de 75% de compostos inorgânicos, em especial, o fosfato de cálcio na forma de hidroxiapatita (HAP), o componente maioritário do osso bovino (BETTS et al., 2013; BONECHAR, 2018; CRUZ et al., 2019; IRIARTE-VELASCO et al., 2014; MESQUITA, 2016; PATEL et al., 2015).

(MAVROPOULOS, 1999) fala que a hidroxiapatita, característica do carvão ativado de osso, determina sua grande afinidade por proteínas, e tem sido aplicada como adsorvente em cromatografia líquida (AKAZAWA et al, 1996). A capacidade de adsorção da HAP está relacionada à estrutura do poro e à natureza físico-química da superfície do sólido com alta capacidade em remover metais pesados por troca catiónica, não só de águas e solos contaminados, como também de efluentes industriais (MA et al, 1993).

Neste trabalho, foi utilizado também um carvão ativado derivado de osso (designado por OSSO) bovino cedido pela empresa BONECHAR (Maringá, Brasil). As condições de ativação não foram cedidas pela empresa.

1.4.3 - Babaçu

De acordo com o estudo de (CARDOSO, 2014), o babaçu pertence à família das palmeiras (Arecaceae) e apenas o gênero *Orbignya* possui cerca de 20 espécies distribuídas nas Américas do Norte, Central e do Sul. Apresenta uma produção mensal de 140.000 toneladas de amêndoas, porém com um aproveitamento muito aquém do potencial que o Babaçu pode apresentar economicamente, por exemplo, para produção de carvão, óleo combustível, gás, lubrificante e óleo comestível (LIMA et al., 2007).

A casca do babaçu, além de não causar desmatamento para sua fabricação, por advir do extrativismo do coco, e ser um resíduo com alto poder calorífico, possibilitando que esta biomassa apresente forte capacidade para biomassa na

fabricação de carvão ativado do endocarpo do babaçu possui excelentes propriedades para combustível, com cerca de 1/4 de carbono fixo, praticamente isento de fósforo e enxofre, baixo teor de cinzas, elevada riqueza em carbono fixo, que pode passar de 98% e poder calorífico da ordem de 7.600Kcal/kg com grande potencial para uso na indústria de produção de coque e carvão ativado (GONÇALVES, 1955).

Neste trabalho foi utilizado um carvão ativado do coco de babaçu (Babaçu), cedido pela empresa Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A. (Tocantins, Brasil)

1.4.4 - Carolo de milho

De acordo com (LANCINHA, 2016), o milho é uma das principais culturas anuais para alimentação humana e animal do mundo, juntamente com o trigo e o arroz, cultivada em quase todos os continentes, responsável pelo fornecimento de cerca de 15% da proteína e 20% das calorias da alimentação humana (CHU-TRTONG, 2015; NUSS & TANUMIHARDJO, 2010).

Em 2014, a produção mundial de milho era mais de 1 bilhão de toneladas, e uma área de colheita de cerca de 183 milhões de ha. A América, a Ásia e a Europa são os continentes com a maior produção deste cereal (FAOSTAT, 2016).

Em Portugal, o milho constitui a mais importante cultura arvense e é, destacadamente, a que mais explorações agrícolas envolve, com uma área de mais de 110 mil ha, em 2014, e uma produção de 933 mil ton (FAOSTAT, 2016).

Os principais resíduos da cultura do milho são: a palha de milho (folhas e caules), e o Carolo do Milho. Depois de colhido o milho, tanto o Carolo quanto a palha, podem ser deixados como coberto vegetal no campo como fonte orgânica e mineral.

O carolo de milho também pode ser utilizado como matéria-prima de (L. WANG, WU, TANG, FAN, & YUAN, 2012):

- biocombustíveis; e
- produtos químicos, tais como etanol e xilitol; e
- no processo de gasificação (YAO & XU, 2016).

Para o presente trabalho, foi utilizado um carvão ativado produzido a partir de carolo de milho (recolhido na zona de Coruche, Portugal) ativado fisicamente com dióxido de carbono a 800°C, durante 2h. O carvão utilizado foi designado por CC.CO2



Adsorção

De acordo com (BONILHA, 2019) a adsorção é uma alternativa viável para o tratamento de efluentes contaminados, e com adsorventes provenientes de resíduos ou subprodutos, torna ainda mais atrativa a aplicação, em processos contínuos, ou descontínuos, além de poder ser aplicada em concentrações muito baixas de poluentes e poder ser reutilizado (CRINI et al., 2018; TABAK et al., 2009).

A porosidade existente num adsorvente pode ser classificada como (BONILHA, 2019):

- Microporos: com diâmetro $< 20 \text{ \AA}$, com maior área específica, proporcionando alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, fármacos e íons metálicos (GALHETAS et al., 2014; LI et al., 2019; WAFTI et al., 2017).
- Mesoporos, com diâmetro entre $20 - 500 \text{ \AA}$, são para adsorção de moléculas maiores, tais como corantes e diversos medicamentos, e proporcionam a maioria da área específica (MAEDA et al., 2018; PEREIRA et al., 2018).
- Macroporos, com diâmetro $> 500 \text{ \AA}$, estes apenas servem como meio de transporte. (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

A figura abaixo mostra a diferença entre a porosidade de um carvão comum e do carvão ativado.

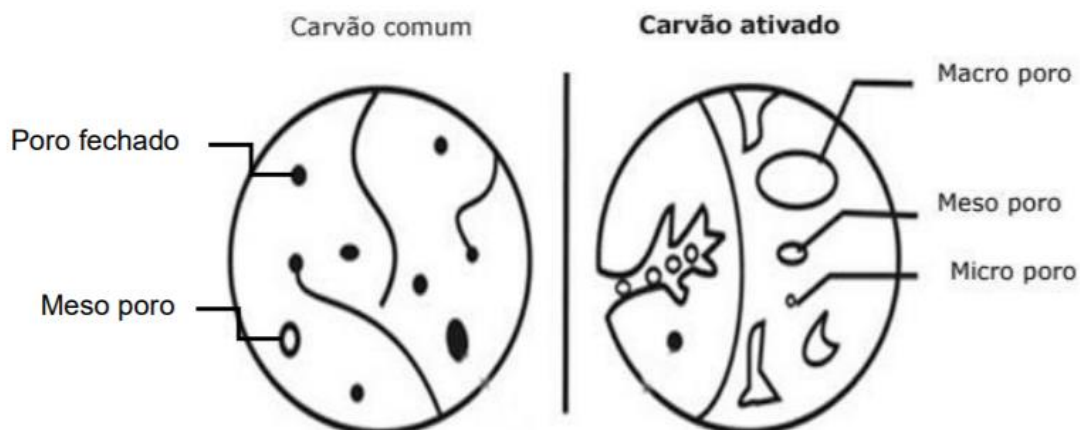


Figura 1: Porosidade do grão de carvão comum e do ativado. Fonte: SOUZA, 2018; FERREIRA, 2019.

Interações entre o adsorvato e o adsorvente dependem da superfície do adsorvente, pois dependendo da polaridade de certos grupos, a adsorção pode ser inferior ao desejado. (LÁSZLÓ et al., 2006). Alguns dos principais fatores que podem influenciar na adsorção são:

- o pH,
- a presença de interferentes e
- a temperatura.

O pH da solução interfere tanto na ionização de solutos, quanto na carga superficial dos adsorventes. O ponto de carga zero (pH_{PCZ}), é a propensão da superfície do adsorvente para o processo de adsorção, para que o pH requerido da carga elétrica líquida da superfície seja nula. Os valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ indicam que a carga superficial no carvão é positiva e, portanto, a adsorção de ânions é favorecida e para valores de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS et al., 2000 e Bonilha, 2019).

A presença de interferentes pode competir com o adsorvato pelo sítio ativo do adsorvente, diminuindo, por conseguinte, a taxa de adsorção do material de interesse. A temperatura tem uma grande influência nas relações de equilíbrio, pois em nível microscópico a temperatura afeta a agitação molecular do sistema,

interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorvato e o adsorvente (CARMO e GUBULIN, 1997).

Fatores que influenciam a eficiência e velocidade da adsorção (HO, 2006, BONILHA, 2019):

- pH adequado;
- Temperatura adequada;
- Velocidade de agitação;
- Tamanho da partícula adsorvente;
- Tempo de contato; e
- Outros compostos competindo pelos mesmos sítios ativos

Além desses fatores, as características texturais e químicas específicas também afetam a eficiência da adsorção (SALAME e BANDOSZ, 2003).

A influência do tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente e a quantidade adsorvida até o tempo de equilíbrio definem a cinética de adsorção (WEBER e SMITH, 1986). E a quantidade de adsorvato adsorvido é determinada a partir da equação (1) abaixo:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} \times V \quad (1)$$

Sendo que:

q_t = quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t (mg/g);

C_0 = concentração inicial de adsorvato (mg/L);

C_t = concentração de adsorvato no tempo t (mg/L);

V = volume de solução de adsorvato (L);

M = massa de carvão ativado utilizado (g).

Para o cálculo da percentagem de remoção em cada um dos ensaios realizados, foi utilizada a equação (2):

$$\%Remoção = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Em que:

$\%Remoção$ - percentagem de remoção para cada ensaio.

C_0 = concentração inicial de adsorvato (mg/L);

C_t = concentração de adsorvato no tempo t (mg/L);

2.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Modelo simples e de fácil interpretação que considera que a cinética de adsorção seja principalmente controlada pela difusão externa, é o modelo de Lagergren (1898) de pseudo-primeira ordem.

A velocidade é definida pela equação (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (3)$$

Sendo que:

q_t = massa de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g), em tempos diferentes;

q_e = massa de adsorvato adsorvido em equilíbrio (mg/g);

k_1 = constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t = tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente (min).

E para a obtenção da equação, após integrar a Equação (3) de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a equação (4):

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

2.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

De acordo com (BONILHA, 2019; HO et al. 1996), o modelo de pseudo-segunda ordem define que o comportamento de adsorção é controlado por uma reação de segunda ordem, devido sua dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente, assumindo que a quimissorção pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção, sendo expresso pela Equação 5 (HO e MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

sendo que:

q_t = massa de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g), em tempos diferentes;
 q_e = massa de adsorvato adsorvido em equilíbrio (mg/g);
 k_2 = constante cinética de pseudo-segunda ordem (g/mg. min).
 t = tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente (min).

Integrando a Equação (5) de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, é possível obter a Equação (6).

$$q_t = \frac{q_e^2 \times k_2 \times t}{1 + k_2 \times q_e \times t} \quad (6)$$

2.3 Modelação matemática

Como referido, os modelos foram aplicados e ajustados aos resultados obtidos experimentalmente.

Para os modelos matemáticos utilizados no presente trabalho foram realizados ajustes não-lineares. As modelações matemáticas foram efetuadas utilizando o método dos mínimos quadrados Equação (7), com recurso à ferramenta SOLVER do EXCEL.

$$\Sigma Min.Quad = \Sigma (q_{exp} - q_{teo})^2 \quad (7)$$

Em que,

$\Sigma Min.Quad$ – soma dos mínimos quadrados;

q_{exp} – quantidade de adsorbato adsorvido pelo material adsorvente determinado experimentalmente;

q_{teo} – quantidade de adsorbato adsorvido pelo material adsorvente calculado através dos modelos matemáticos.



Materiais e Métodos

O presente trabalho foi delimitado a partir de elementos químicos mais vulgares presentes na agroindústria, em caráter orgânico e inorgânico, seguindo para quais biomassas poderiam ser utilizadas em forma de carvão ativado para a remoção dos elementos químicos da água.

Foram utilizados os seguintes materiais adsorventes: carvão ativado do coco de babaçu (Babaçu), cedido pela empresa Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A. (Tocantins, Brasil); carvão ativado de Osso (OSSO) cedido pela empresa BONE-CHAR (Maringá, Brasil); carvão Norit GAC 1240W (CAC) carvão ativado de sabugo de milho (CM); cortiça preparado por granulado in natura (COR). Todos os carvões apresentavam uma granulometria de 60 e 65 mesh que corresponde a 0,210 mm e 0,250 mm, com diâmetro médio de 0,240 mm.

E como adsorvatos: Tetraciclina (TTC) BP912-100 Yellow Power (Clorohidrato de tetraciclina $C_{22}H_{24}N_2O_8$, HCl, P.M.= 480,9 g/mol, CAS: 64-75-5, Pureza > 95% ; Sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), da marca VETEC, como fonte de íons Cu^{2+} ; e $Pb(NO_3)_2$ como fonte de íões Pb^{2+} .

A Figura 2 apresenta a estrutura molecular da tetraciclina. As principais características e propriedades dos carvões ativados utilizados neste trabalho encontram-se sumarizadas de seguida.

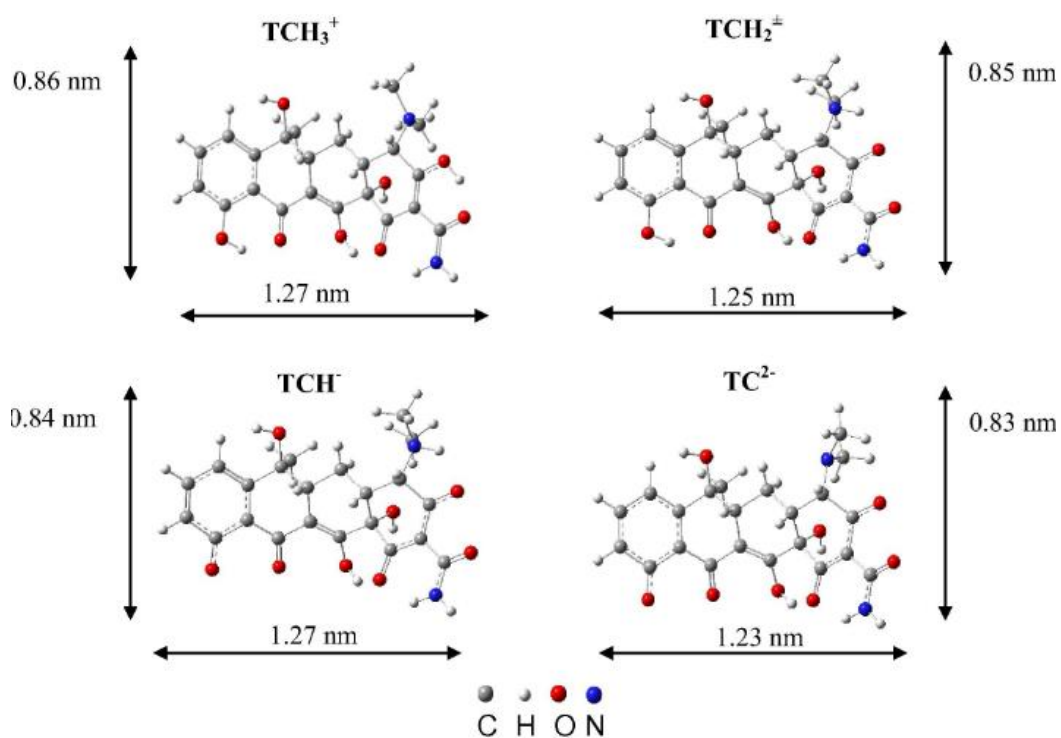


Figura 2. Estruturas e dimensões das diferentes espécies protonadas e des protonadas de Tetraciclina.

Tabela 1: pHPCZ, análise próxima e análise elementar dos carvões ativados.

Parâmetros	CAC	Babaçu	Osso	CC.CO2	CO.H3PO4
pHPCZ	8,0	7,5	8,1	9,6	2,5
Análise próxima (% m/m)					
Teor de umidade (%)	11,7	10,2	6,3	4,6	7,7
Material volátil	7,0	8,6	13,3	6,8	21,1
Cinzas	11,6	7,4	75,7	5,0	8,0
Carbono fixo ^a	69,7	73,8	4,7	83,6	63,3
Análise elementar (% m/m)					
C	80,1	79,5	12,8	71,8	67,2
H	0,3	0,7	0,6	1,1	2,7
N	0,4	0,4	1,4	1,6	0,3
O ^b	7,6	12,0	9,5	20,5	21,8
S	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03

^a Carbono fixo = 100 - (Teor de umidade + Material volátil + Cinzas); ^b O = 100 - (C+H+N+Cinzas)

Tabela 2: Propriedades texturais dos carvões ativados.

Carvão	A_{BET} (m ² /g)	V_{Total} (cm ³ /g)	V_{Meso} (cm ³ /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)
CAC	1083	0,57	0,41	0,16
Babaçu	784	0,34	0,08	0,26
Osso	103	0,22	0,21	0,01
CC.CO2	820	0,35	0,03	0,32
CO.H3PO4	1023	0,52	0,22	0,30

A_{BET} – área superficial; V_{total} – volume total de poros; V_{Meso} – volume mesoporoso; V_{Micro} – Volume microporoso.

3.1 - Ensaios de adsorção – Metodologia geral

Os carvões ativados foram testados de forma a compreender-se a sua capacidade de adsorção para os compostos referidos. Foram executados estudos preliminares de avaliação das condições experimentais e estudos cinéticos (variação do tempo de contacto). Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, aproximadamente 20 °C, em duplicado e com um branco. Os ensaios foram realizados sob agitação constante de 150 rpm, num agitador orbital, em frascos de vidro escuro. No final do período de agitação, as soluções foram filtradas, seguindo-se a quantificação do composto em estudo. No caso da TTC, procedia-se à leitura das absorvâncias dos filtrados, por espectrofotometria de UV/Vis (UV/Vis 916 GBC spectral) a determinado comprimento de onda (λ), em células de quartzo de percurso ótico de 10 mm. No caso do chumbo e cobre, os filtrados seguiram para o Laboratório de análises do Departamento de Química para quantificação por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES). Concluída a recolha dos dados, prosseguiu-se ao cálculo da percentagem de remoção e da capacidade de adsorção.

3.1.1 - Curva de Quantificação da TTC

As soluções de Clorohidrato de Tetraciclina, TTC, foram preparadas sempre com uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio anidro, a pH = 5,0.

Devido ao facto da TTC se degradar com a exposição à luz, foi necessário proteger todo o material que conteve a TTC envolvendo-o em papel de alumínio.

Para fazer a Reta de Quantificação prepararam-se de concentrações de TTC entre 5 - 80 mg/L e de seguida leu-se a absorvância a $\lambda = 360$ nm.

Obteve-se, então, o seguinte gráfico de onde foi possível retirar a reta de quantificação de TTC.

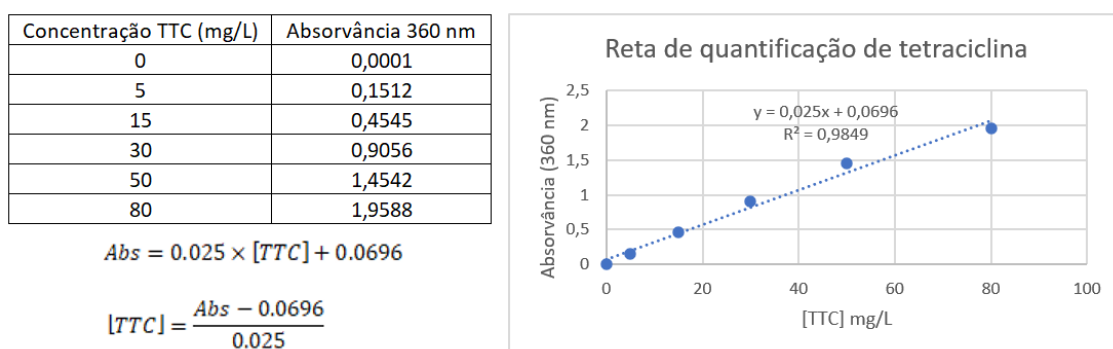


Figura 3 - Reta de Quantificação de TTC (mg/l).

3.1.2 - Estudo cinético de adsorção da TTC

Neste estudo foram ensaiados tempos de contacto que variaram entre 5 minutos e 72 horas.



Figura 4 - Filtração das amostras do estudo cinético.

As condições experimentais foram as seguintes:

- Concentração inicial de TTC – 80 mg/L;
- pH inicial – 5,0;

- Massa de carvão - 0,005 g; e
- Volume de solução - 25 ml.

3.1.3 - Preparação das soluções de chumbo e cobre

Todas as soluções de Pb^{2+} foram preparadas a partir da dissolução de um sal de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) em água desionizada.

As soluções de Cu^{2+} foram preparadas a partir da dissolução de um sal de Sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em água desionizada.

3.1.4 - Estudo cinético de adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+}

Neste estudo foram ensaiados tempos de contacto que variaram entre 5 minutos e 24 horas.

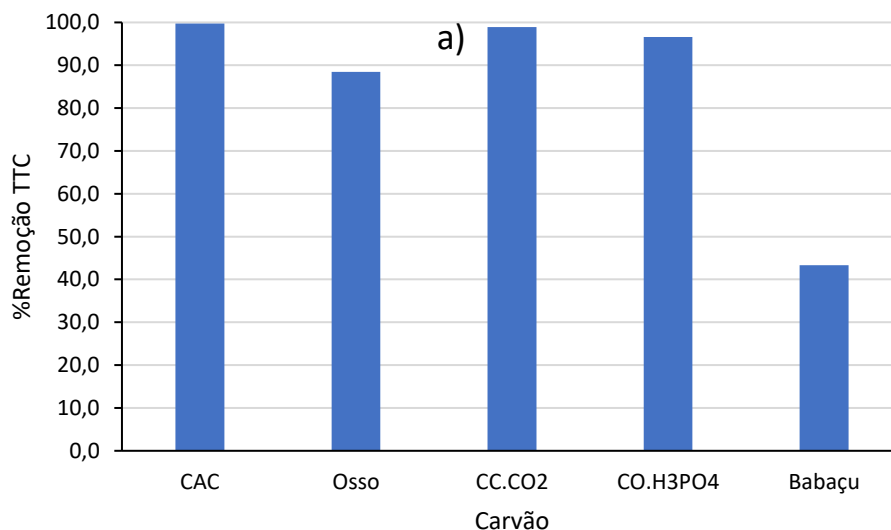
As condições experimentais foram as seguintes:

- Concentração inicial de metal – 200 mg/L;
- pH inicial – 5,0 para chumbo e 3 para cobre;
- Massa de carvão - 0,005 g; e
- Volume de solução - 15 ml.

Resultados e Discussões

4.1 – Adsorção de TTC com os carvões ativados – estudos preliminares

A Figura 4 apresenta os resultados dos ensaios preliminares realizados para se determinar as eficiências de remoção e as capacidades de adsorção de TTC com os vários adsorventes em estudo.



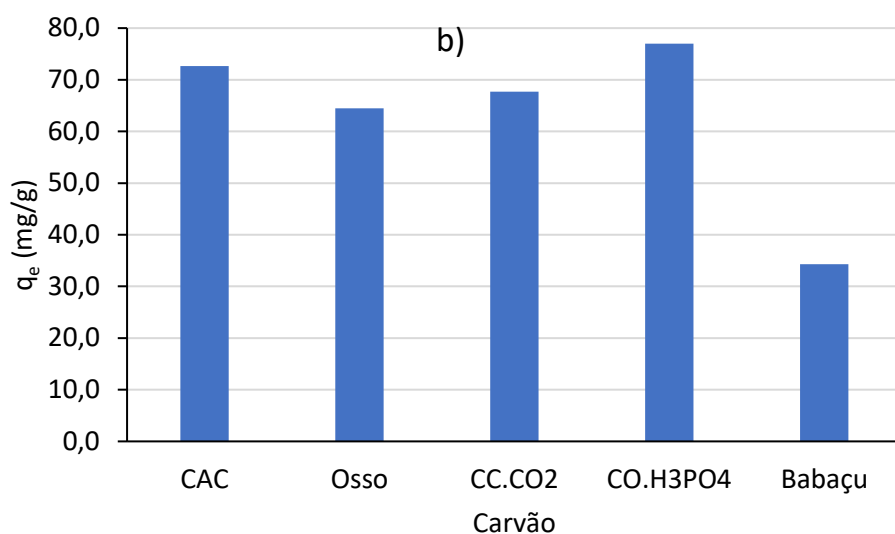


Figura 5 - % de remoção (a) e capacidades de adsorção (b) de TTC com os vários carvões ativados. Condições experimentais: $C_{\text{inicial}} \text{ TTC} = 70 \text{ mg/L}$; massa de carvão = 0.01 g; volume de solução = 15 ml, tempo de agitação = 24 h.

Pode-se observar que quase todos os carvões, à exceção do Babaçu, removem quase completamente a TTC do meio aquoso. Este ensaio ajudou a definir as condições experimentais a usar nos estudos cinéticos, pois para conseguirmos observar o equilíbrio de adsorção, temos de garantir condições em que não ocorra a completa remoção de TTC. Assim, foi definido diminuir a massa de adsorvente para 0.005 g e aumentar o volume de solução para 25 ml. Também foi decidido não utilizar o carvão de Babaçu nos ensaios cinéticos dado o seu desempenho mais fraco.

4.2 Estudo cinético de remoção de TTC com os carvões ativados

A Figura 6 apresenta a curva cinética de adsorção de TTC com o carvão CAC.

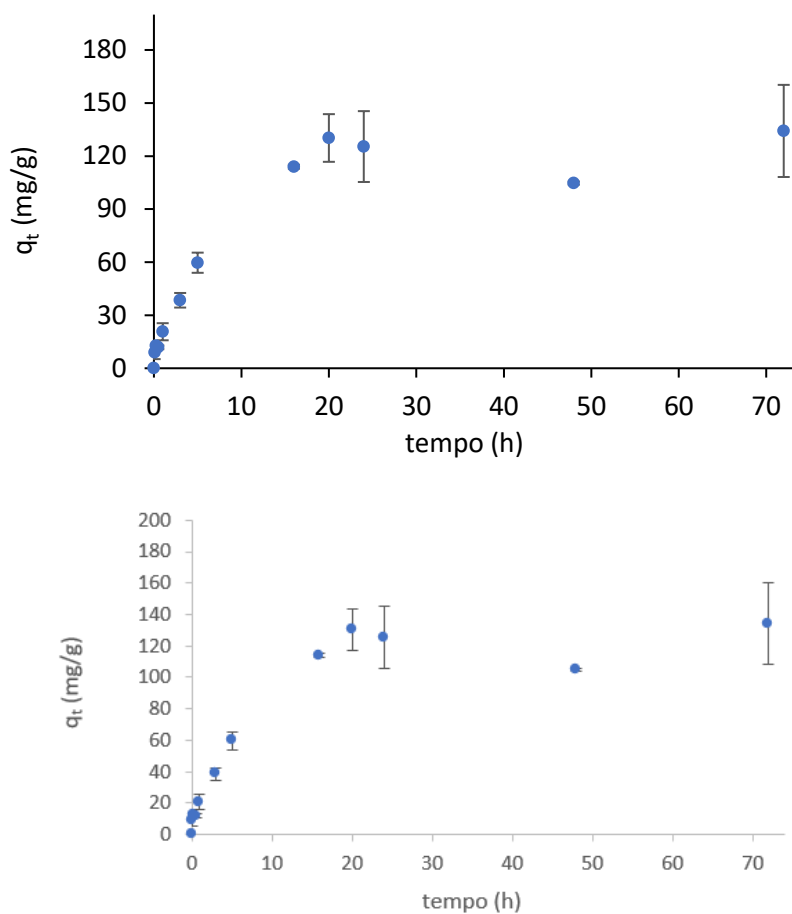


Figura 6 - Curva cinética de remoção de TTC com o carvão CAC. Condições experimentais: $C_{\text{inicial}} \text{ TTC} = 80 \text{ mg/L}$; massa de carvão = 0.005 g; volume de solução = 25 ml.

Observa-se que o equilíbrio de adsorção é atingido por volta das 20 h, pois a partir desse tempo, não ocorre aumento da capacidade de adsorção de TTC. A capacidade de adsorção experimental de TTC para o carvão CAC situa-se cerca de 130 mg/g.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, apresentadas na Figura 7.

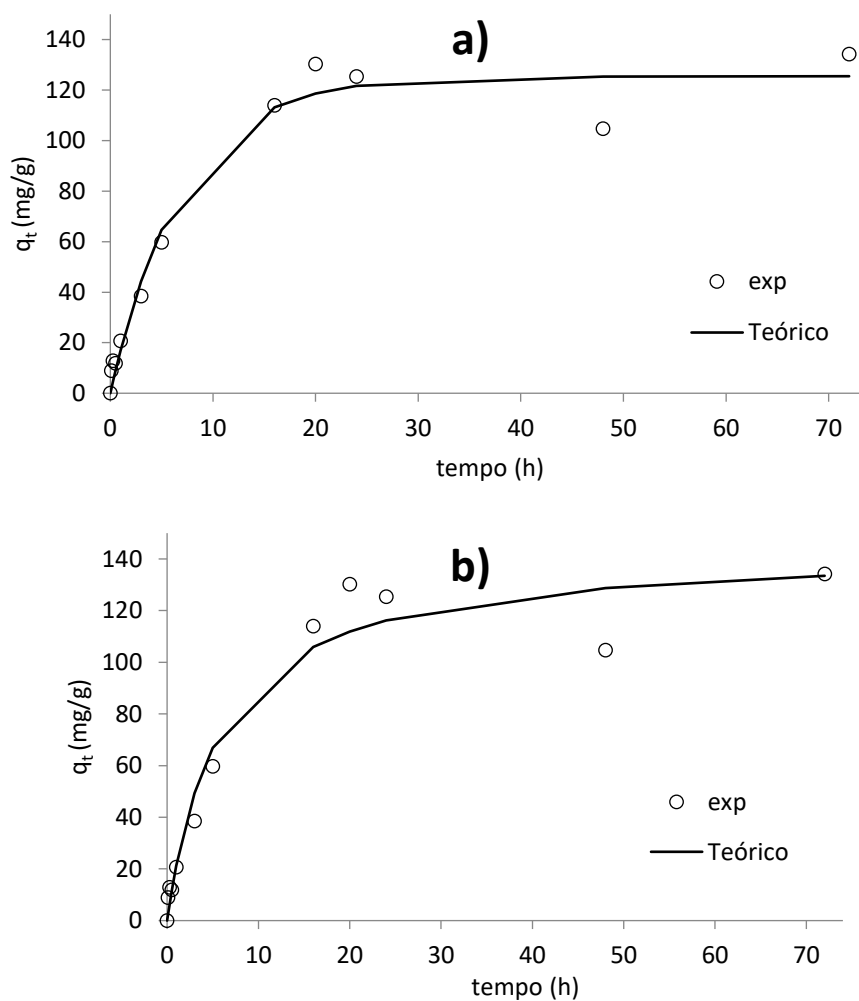


Figura 7 - Modelo cinético pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) não-linear ajustados aos dados experimentais com carvão CAC.

A Figura 8 apresenta a curva cinética de adsorção de TTC com o carvão Osso.

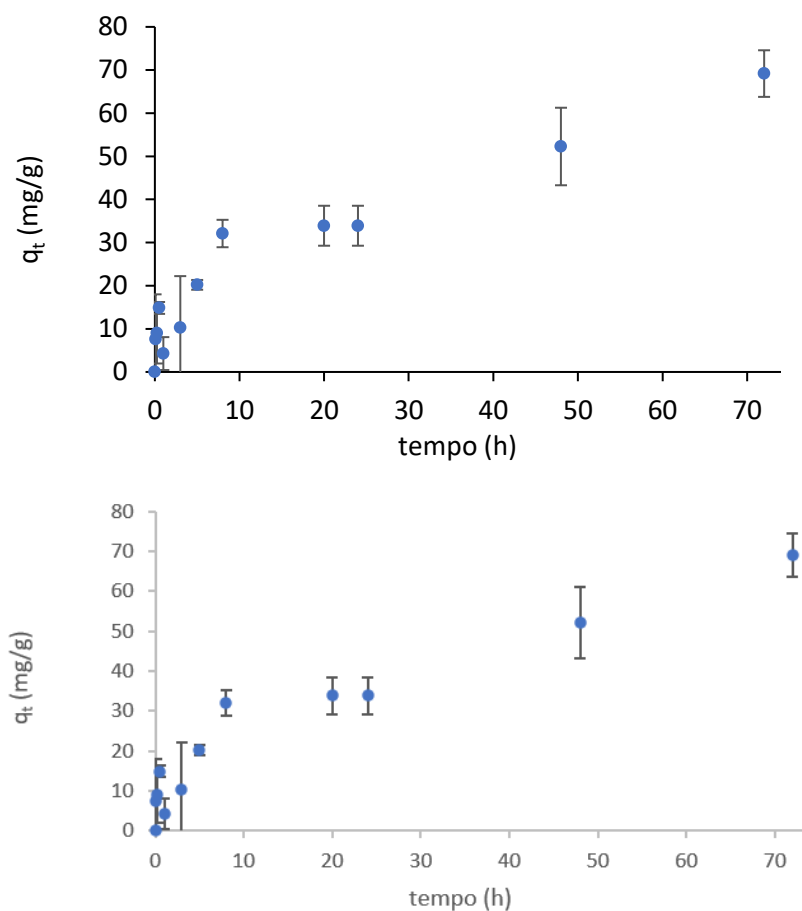


Figura 8 - Curva cinética de remoção de TTC com o carvão Osso. Condições experimentais: $C_{\text{inicial}} \text{ TTC} = 80 \text{ mg/L}$; massa de carvão = 0.005 g; volume de solução = 25 ml.

A curva cinética de adsorção de TTC com este carvão derivado de osso bovino apresenta um perfil bastante diferente em relação ao do carvão comercial. O equilíbrio de adsorção não chega a ser atingido pois a adsorção parece estar a decorrer em multietapa.

Assim, o ajuste aos dados experimentais pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (Figura 9) revelou alguns problemas.

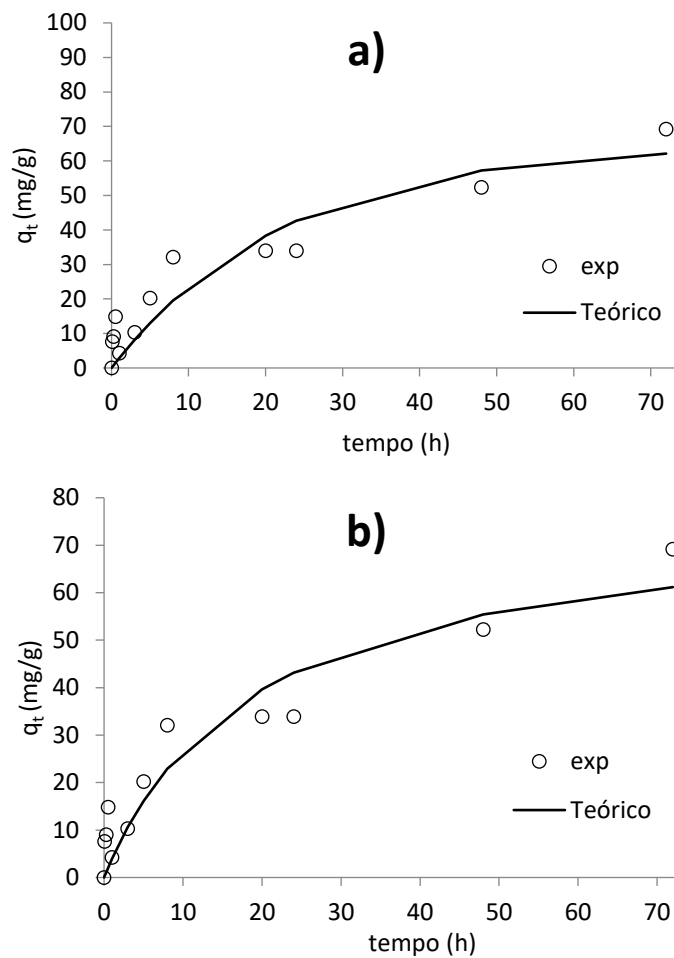


Figura 9 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) não-linear ajustados aos dados experimentais com carvão Osso.

Atingiu-se, experimentalmente, uma capacidade de adsorção máxima, para o tempo mais longo, à volta de 70 mg/g.

A Figura 10 apresenta a curva cinética de adsorção de TTC com o carvão derivado de carolo de milho, CC.CO2.

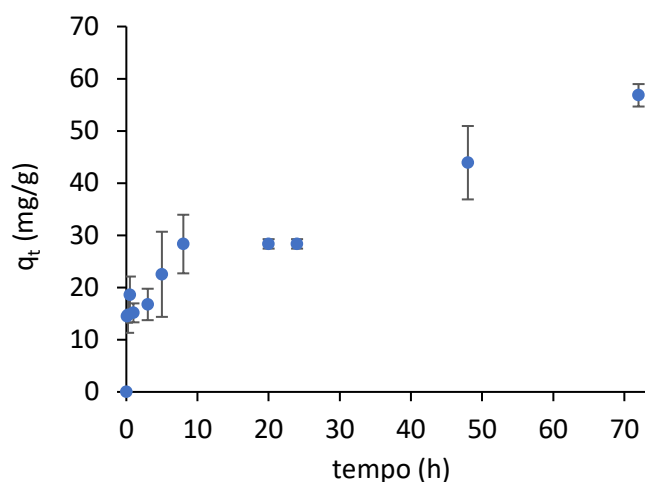


Figura 10 - Curva cinética de remoção de TTC com o carvão derivado de carolo de milho, CC.CO2. Condições experimentais: $C_{\text{inicial}} \text{ TTC} = 80 \text{ mg/L}$; massa de carvão = 0.005 g; volume de solução = 25 ml.

Tal como para o carvão derivado de osso, também o carvão derivado de carolo de milho parece apresentar uma adsorção multietapa da TTC. Assim, também não foi possível determinar o tempo de equilíbrio. Para o tempo mais longo estudado, 72 h, a capacidade de adsorção atingida foi de mais ou menos 60 mg/g.

Também neste caso, o ajuste aos dados experimentais pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (Figura 11) apresentou mais fraca correlação.

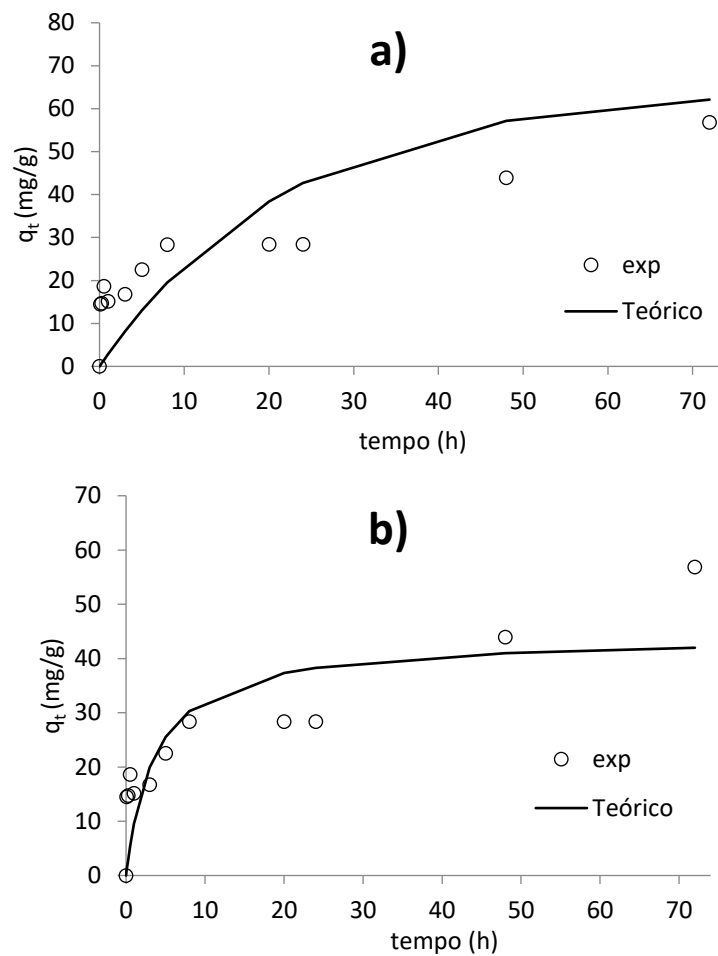


Figura 11 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) não-linear ajustados aos dados experimentais com o carvão CC.CO2

A Figura 12 apresenta a curva cinética de adsorção de TTC com o carvão derivado de cortiça, CO.H3PO4.

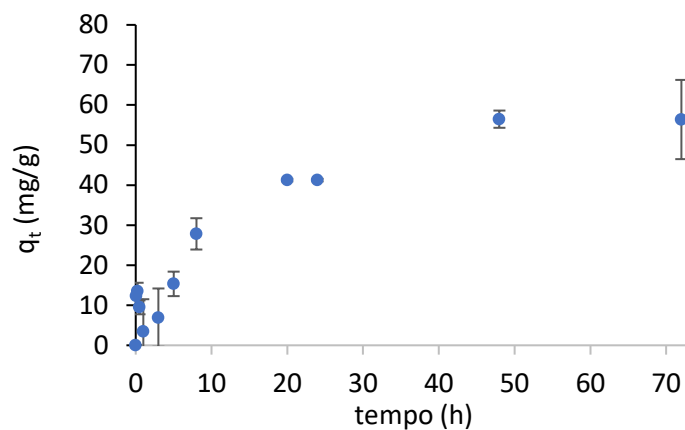
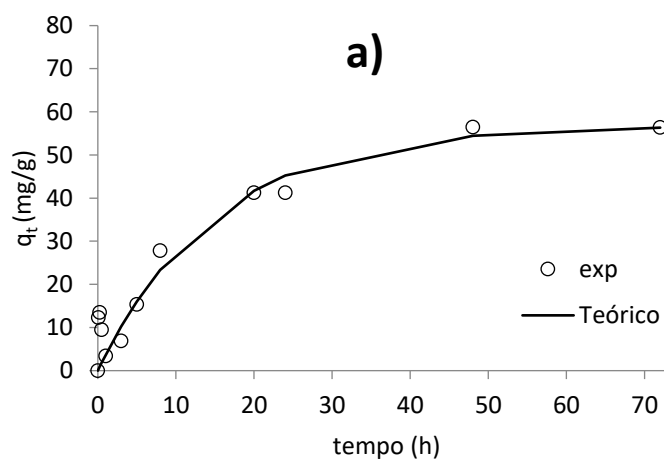


Figura 12 - Curva cinética de remoção de TTC com o carvão derivado de cortiça, CO.H3PO4. Condições experimentais: $C_{\text{inicial}} \text{ TTC} = 80 \text{ mg/L}$; massa de carvão = 0.005 g; volume de solução = 25 ml.

Neste caso é possível observa-se um patamar que indica um estado de equilíbrio a partir das 48 h. No equilíbrio a capacidade de adsorção de TTC com este carvão foi de 60 mg/g.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, apresentadas na Figura 13.



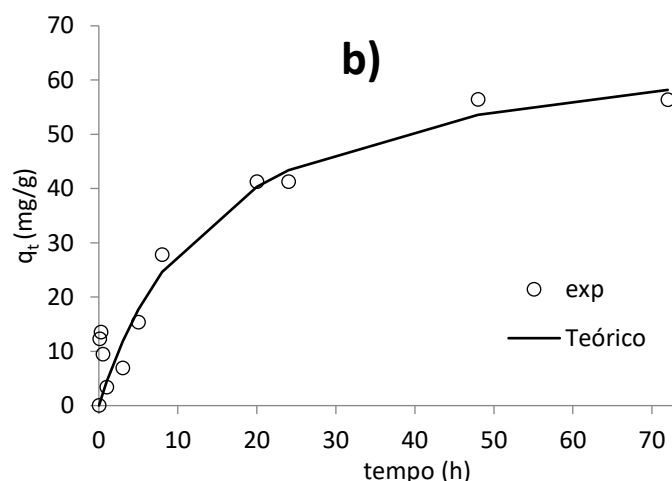


Figura 13 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) não-linear ajustados aos dados experimentais com o carvão CO.H3PO4.

A tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos, bem como os coeficientes de determinação, obtidos com a aplicação destes modelos.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos obtidos com o ajuste dos modelos cinéticos utilizados.

Carvão	Modelo pseudo-1ª ordem				Modelo pseudo-2ª ordem		
	q_e exp (mg/g)	q_e (mg/g)	k_1 (h ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2
CAC	130	125.5	0.145	0.9750	144.2	0.0012	0.9593
Osso	70	64.7	0.045	0.9118	77.3	0.0007	0.9144
CC.CO2	60	39.4	0.202	0.6727	44.1	0.0062	0.7213
CO.H3PO4	60	56.8	0.066	0.9420	70.2	0.001	0.9365

Observa-se que o carvão ativado comercial apresentou a maior capacidade de adsorção de tetraciclina. Tal poderá estar relacionada com a maior área superficial e volume poroso apresentado por este carvão (Tabela 3). De modo geral, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. No entanto, no caso do carvão CC.CO2, o modelo cinético de

pseudo-segunda ordem apresentou um melhor ajuste. Como referido acima, as curvas cinéticas obtidas com o carvão de Osso e de carolo de milho apresentaram os piores ajustes aos modelos utilizados, devido ao perfil da adsorção ser multi-etapa, o que não é previsto pelos modelos.

O carvão comercial apresentou também a constante cinética mais elevada, demonstrando maior rapidez no processo de adsorção o que poderá dever-se ao seu volume mesoporoso superior (Tabela 3).

Apesar da baixa porosidade do carvão de osso, este carvão apresentou capacidades de adsorção comparáveis aos restantes carvões derivados de bio-massa. Neste caso, o elevado conteúdo mineral apresentado pelo carvão de osso (Tabela 1) poderá justificar o seu bom desempenho pois foi previamente demonstrado por outros autores que a tetraciclina forma complexos com vários cations metálicos (PERES, et al., 2012; LIAN, et al., 2013; UTRILLA, et al., 2013), como o Ca^{2+} , presente em grandes quantidades no carvão de osso.

4.3 – Adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} com os carvões ativados – estudos preliminares

As Figuras 14 e 15 apresentam os resultados dos ensaios preliminares realizados para se determinar as eficiências de remoção e as capacidades de adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} com os vários adsorventes em estudo.

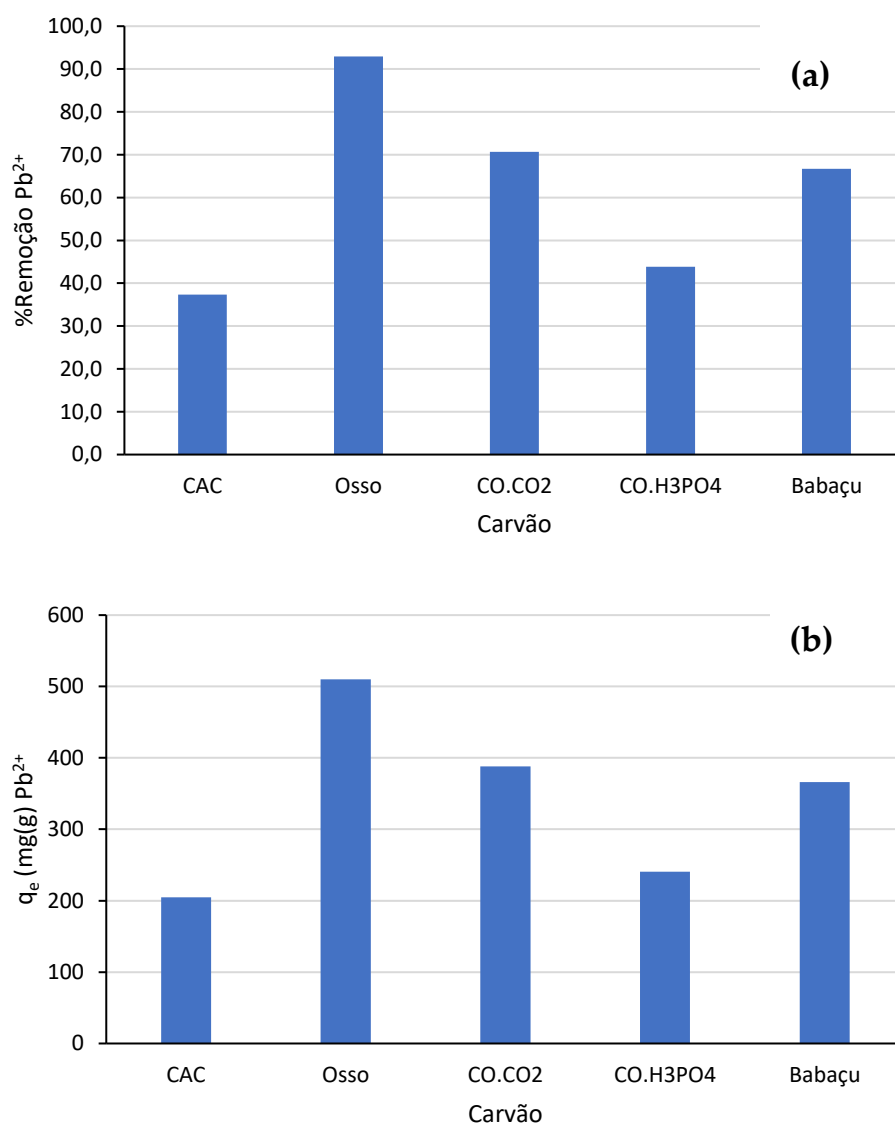


Figura 14 - % de remoção (a) e capacidades de adsorção (b) de Pb^{2+} com os vários carvões ativados. Condições experimentais: $C_{inicial} Pb^{2+} = 200$ mg/L; massa de carvão = 0.005 g; volume de solução = 15 ml, tempo de agitação = 24 h.

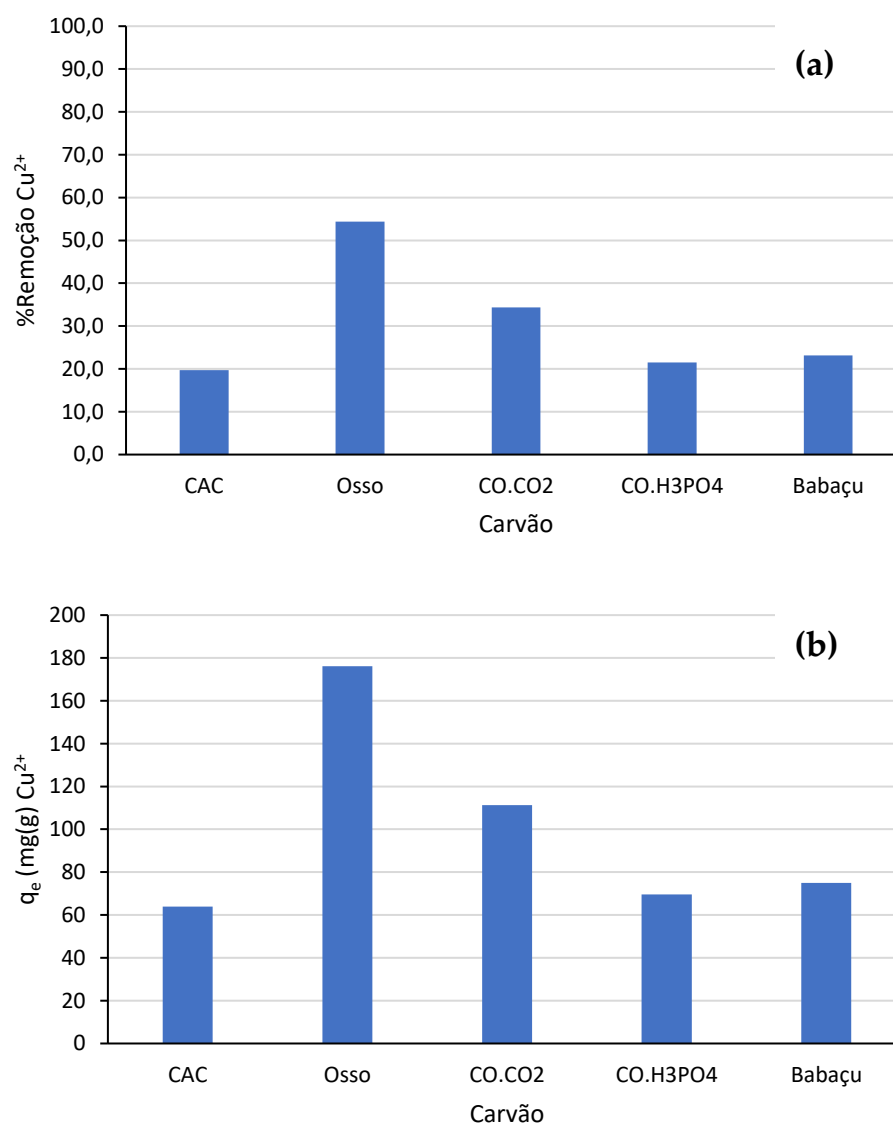


Figura 15 - % de remoção (a) e capacidades de adsorção (b) de Cu²⁺ com os vários carvões ativados. Condições experimentais: C_{inicial} Cu²⁺ = 100 mg/L; massa de carvão = 0.005 g; volume de solução = 15 ml, tempo de agitação = 24 h.

Observa-se que o carvão de osso apresentou a maior remoção de ambos os metais. Tal poderá dever-se ao conteúdo mineral deste carvão, rico em iões Ca²⁺, proporcionando uma troca catiónica com os iões de Pb²⁺ e Cu²⁺. Assim, na adsorção dos metais as propriedades texturais não são tão importantes como a química de superfície. Também se observa que, contrariamente ao que se verificou com a TTC, o carvão comercial apresenta o desempenho mais fraco. De entre

os 2 metais estudados, os carvões apresentam maior afinidade para o ião chumbo, pois as capacidades de adsorção apresentadas são superiores.

4.4 Estudo cinético de remoção de Pb^{2+} com os carvões ativados

Neste subcapítulo irá apresentar-se apenas as curvas cinéticas obtidas para o metal chumbo. Infelizmente, o laboratório de análises onde os metais eram quantificados não enviou a tempo os resultados do estudo realizado com o metal cobre. A Figura 16 apresenta a curva cinética de adsorção de Pb^{2+} com o carvão CAC.

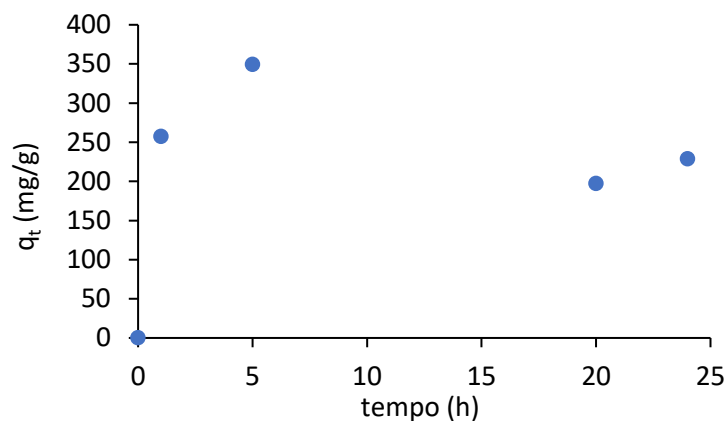


Figura 16 - Curva cinética de remoção de Pb^{2+} com o carvão CAC. Condições experimentais: $C_{\text{inicial}} \text{Pb}^{2+} = 200 \text{ mg/L}$; massa de carvão = 0.005 g; volume de solução = 15 ml.

Observa-se que o equilíbrio é atingido rapidamente, por volta das 5 h, sendo a capacidade de adsorção no equilíbrio de cerca de 200 mg/g.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem linear, apresentadas na Figura 17.

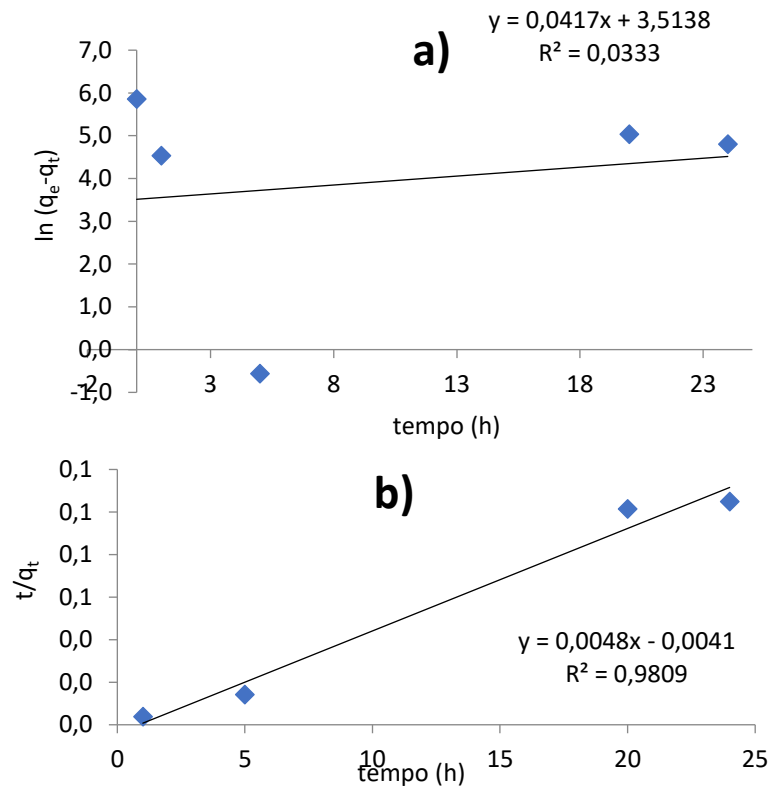
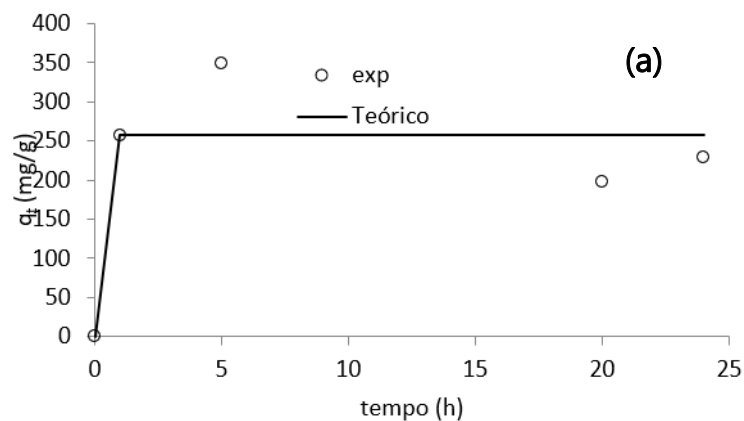


Figura 17 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) linear ajustado aos dados experimentais com o carvão CAC

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem não linear, apresentada na Figura 18.



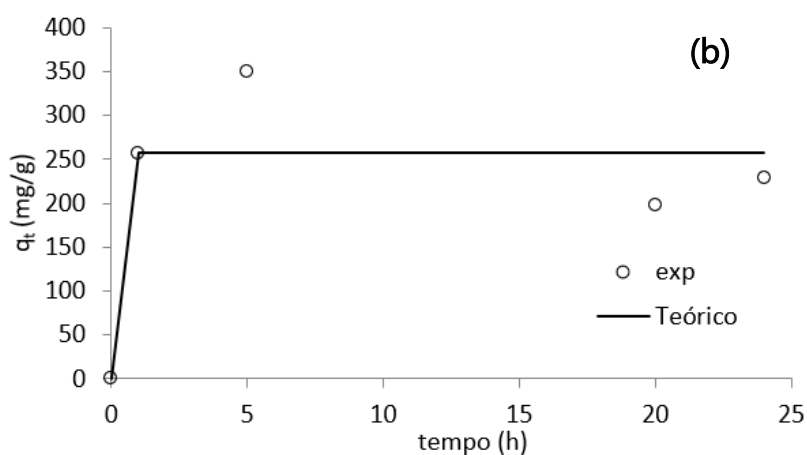


Figura 18 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) não-linear ajustados aos dados experimentais com o carvão CAC.

Atingiu-se, experimentalmente, uma capacidade de adsorção máxima, à volta de 250 mg/g.

A Figura 19 apresenta a curva cinética de adsorção de Pb^{2+} com o carvão derivado de Osso Bovino.

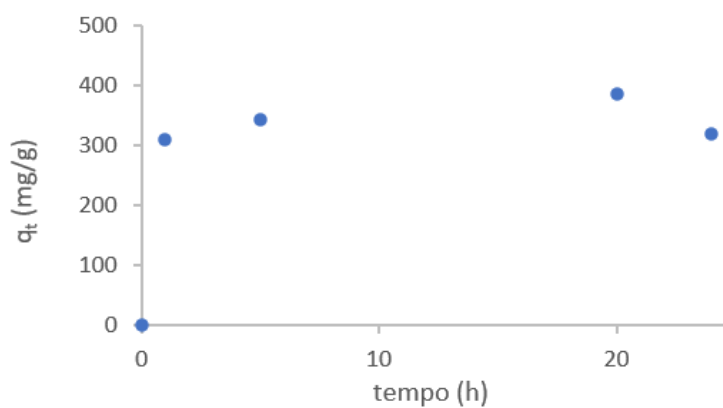


Figura 19 - Curva cinética de remoção de Pb^{2+} com o carvão Osso. Condições experimentais: $C_{inicial} Pb^{2+} = 200$ mg/L; massa de carvão = 0.005 g; volume de solução = 15 ml.

Observa-se que o equilíbrio é atingido rapidamente, por volta das 5 h, sendo a capacidade de adsorção no equilíbrio de cerca de 300 mg/g.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem linear, apresentadas na Figura 20.

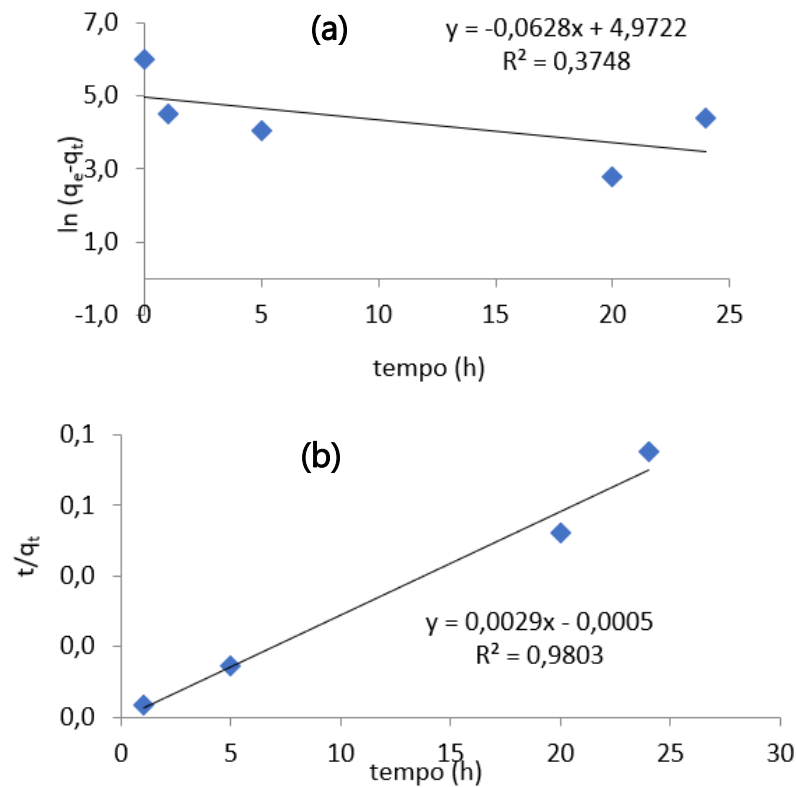


Figura 20 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) linear ajustado aos dados experimentais com o carvão Osso

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem não linear, apresentada na Figura 21.

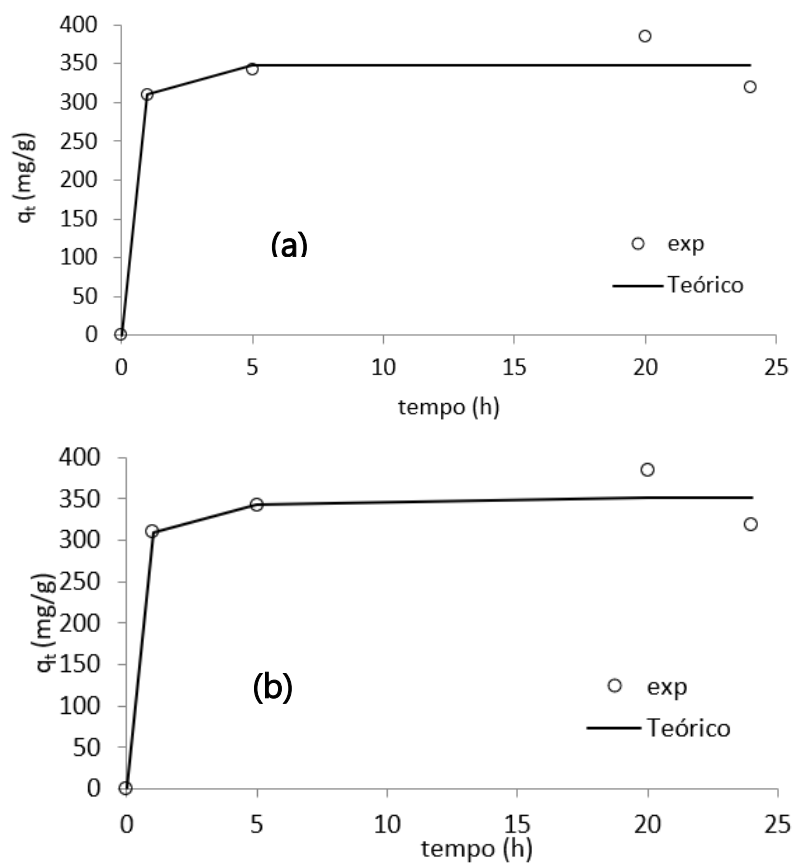


Figura 21 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) não-linear ajustados aos dados experimentais com o carvão Osso.

Atingiu-se, experimentalmente, uma capacidade de adsorção máxima, à volta de 350 mg/g.

A Figura 22 apresenta a curva cinética de adsorção de Pb^{2+} com o carvão derivado de Carolo de Milho (CC.CO2).

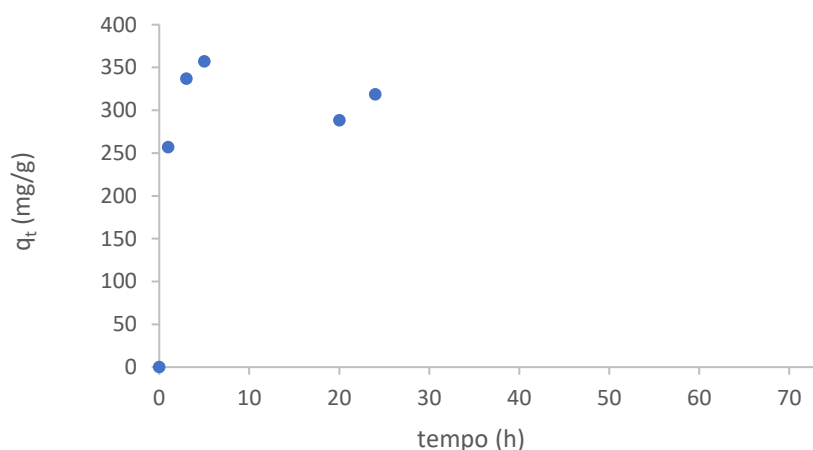
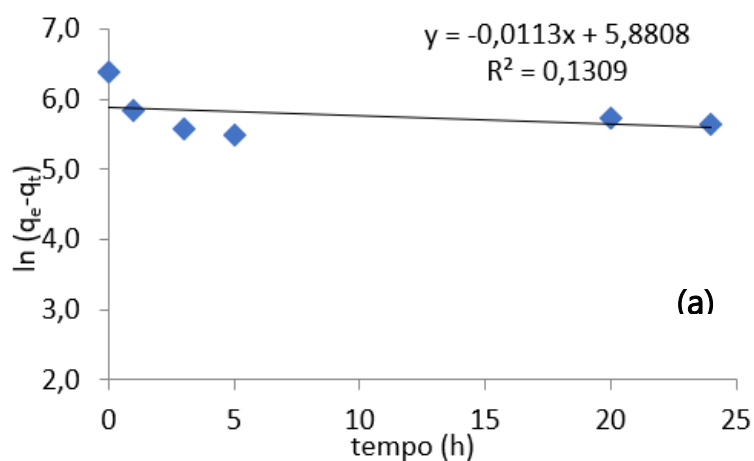


Figura 22 - Curva cinética de remoção de Pb^{2+} com o carvão CM (CC.CO2). Condições experimentais: $C_{inicial} Pb^{2+} = 200 \text{ mg/L}$; massa de carvão = 0.005 g; volume de solução = 15 ml.

Observa-se que o equilíbrio é atingido rapidamente, por volta das 3 h, sendo a capacidade de adsorção no equilíbrio de cerca de 300 mg/g.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem linear, apresentadas na Figura 23.



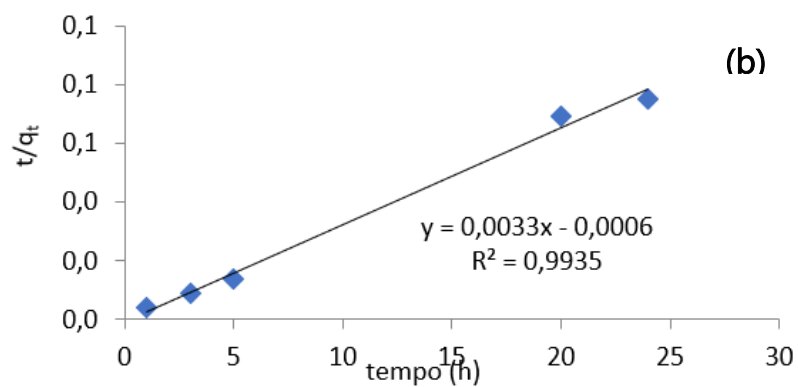
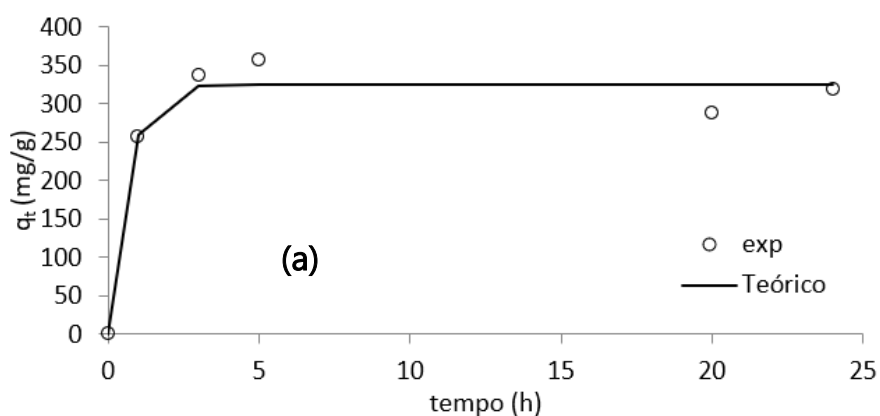


Figura 23 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) linear ajustado aos dados experimentais com o carvão CM (CC.CO2).

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem não linear, apresentada na Figura 24.



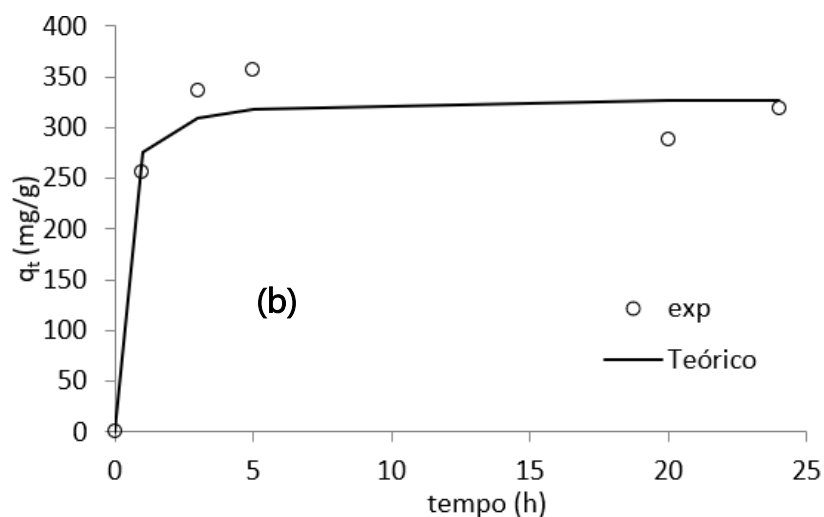


Figura 24 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) não-linear ajustados aos dados experimentais com o carvão Carolo de Milho (CC.CO₂).

Atingiu-se, experimentalmente, uma capacidade de adsorção máxima, à volta de 320 mg/g.

A Figura 25 apresenta a curva cinética de adsorção de Pb²⁺ com o carvão derivado de Cortiça (CO.H₃PO₄).

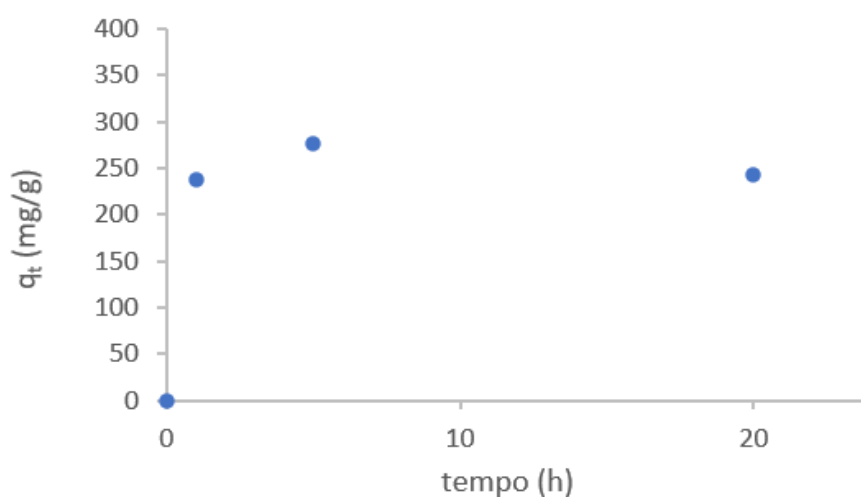


Figura 25 - Curva cinética de remoção de Pb²⁺ com o carvão COR (CO.H₃PO₄). Condições experimentais: C_{inicial} Pb²⁺ = 200 mg/L; massa de carvão = 0.005 g; volume de solução = 15 ml.

Observa-se que o equilíbrio é atingido rapidamente, por volta das 10 h, sendo a capacidade de adsorção no equilíbrio de cerca de 250 mg/g.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem linear, apresentadas na Figura 26.

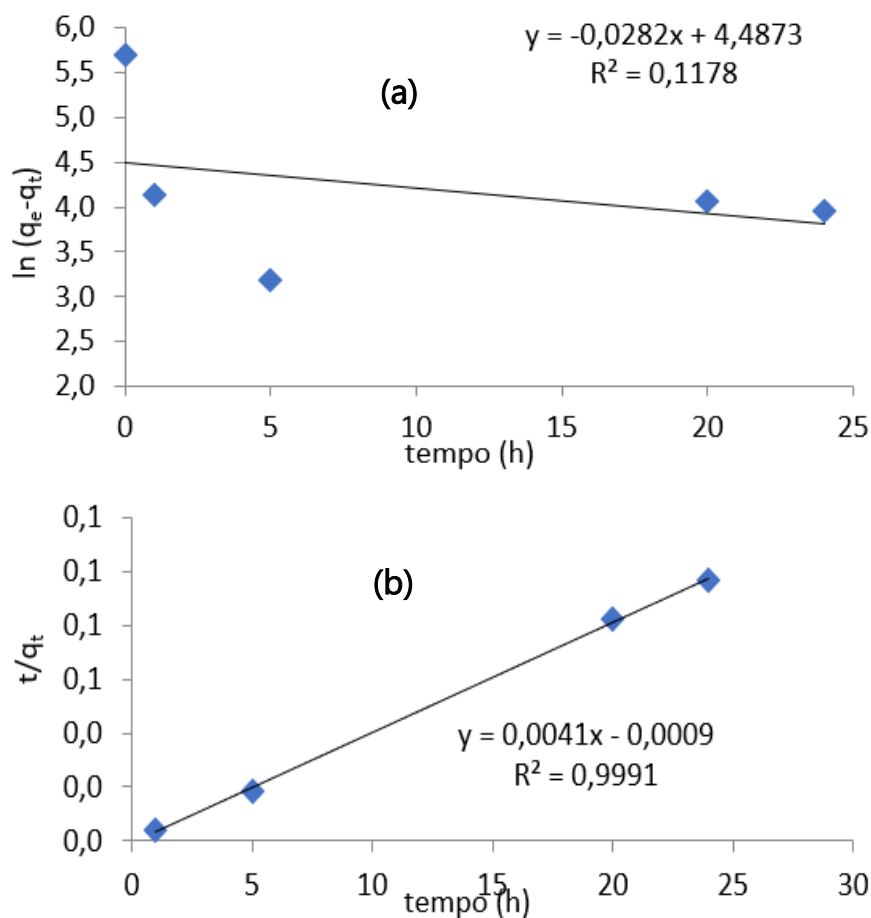


Figura 26 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) linear ajustado aos dados experimentais com o carvão Cortiça (CO.H3PO4).

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem não linear, apresentada na Figura 27.

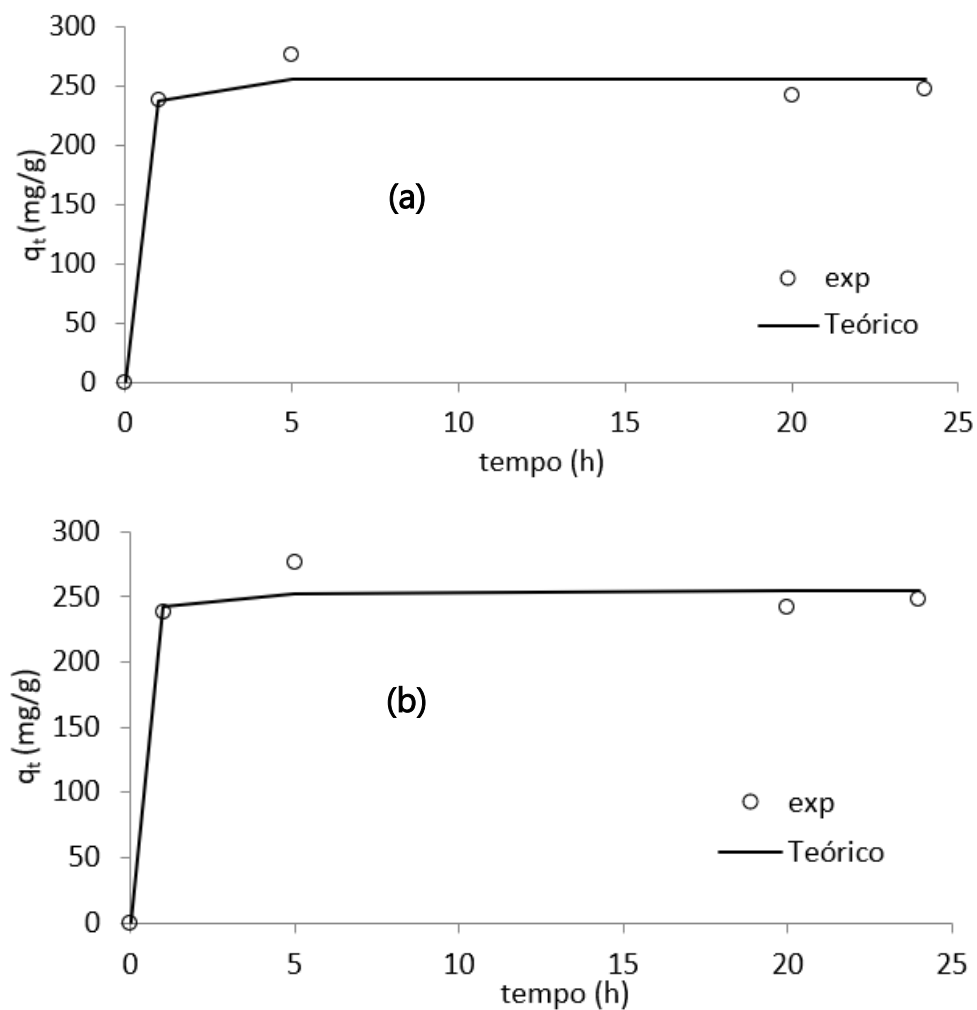


Figura 27 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) não-linear ajustados aos dados experimentais com o carvão Cortiça (CO.H3PO4).

Atingiu-se, experimentalmente, uma capacidade de adsorção máxima, à volta de 250 mg/g.

A Figura 28 apresenta a curva cinética de adsorção de Pb^{2+} com o carvão derivado de Babaçu (BAB).

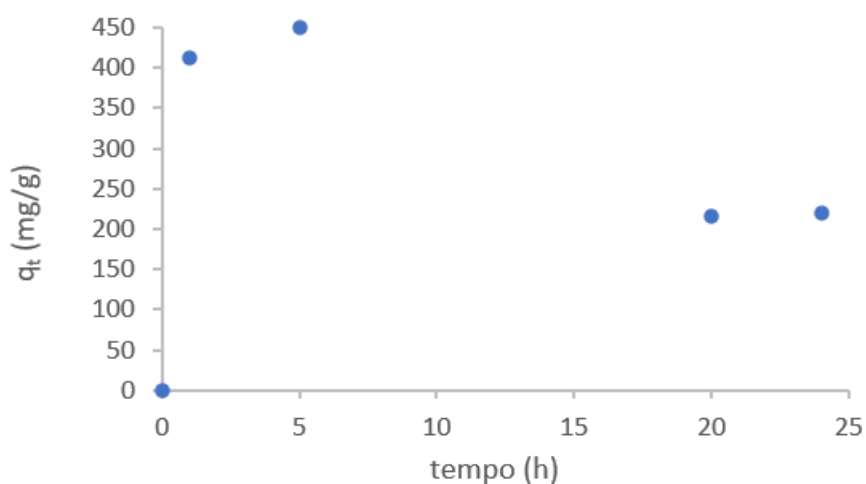
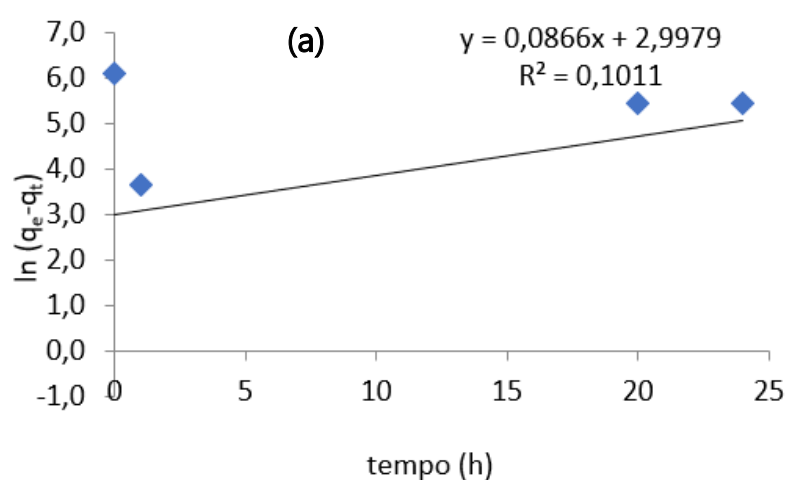


Figura 28 - Curva cinética de remoção de Pb^{2+} com o carvão BAB. Condições experimentais: $C_{inicial} Pb^{2+} = 200$ mg/L; massa de carvão = 0.005 g; volume de solução = 15 ml.

Observa-se que a remoção máxima é atingida por volta das 5 h de contacto, porém, possivelmente devido à saturação dos poros do carvão de BAB a adsorção decai, permitindo o equilíbrio, por volta das 20 h, sendo a capacidade de adsorção no equilíbrio de cerca de 220 mg/g.

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem linear, apresentadas na Figura 29.



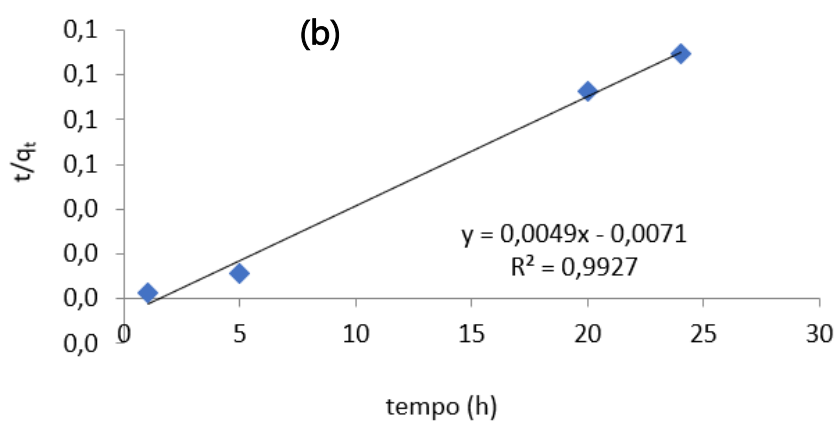


Figura 29 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) linear ajustado aos dados experimentais com o carvão Babaçu (BAB).

Os resultados obtidos neste estudo permitiram efetuar a modelação matemática das cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem não linear, apresentada na Figura 30.

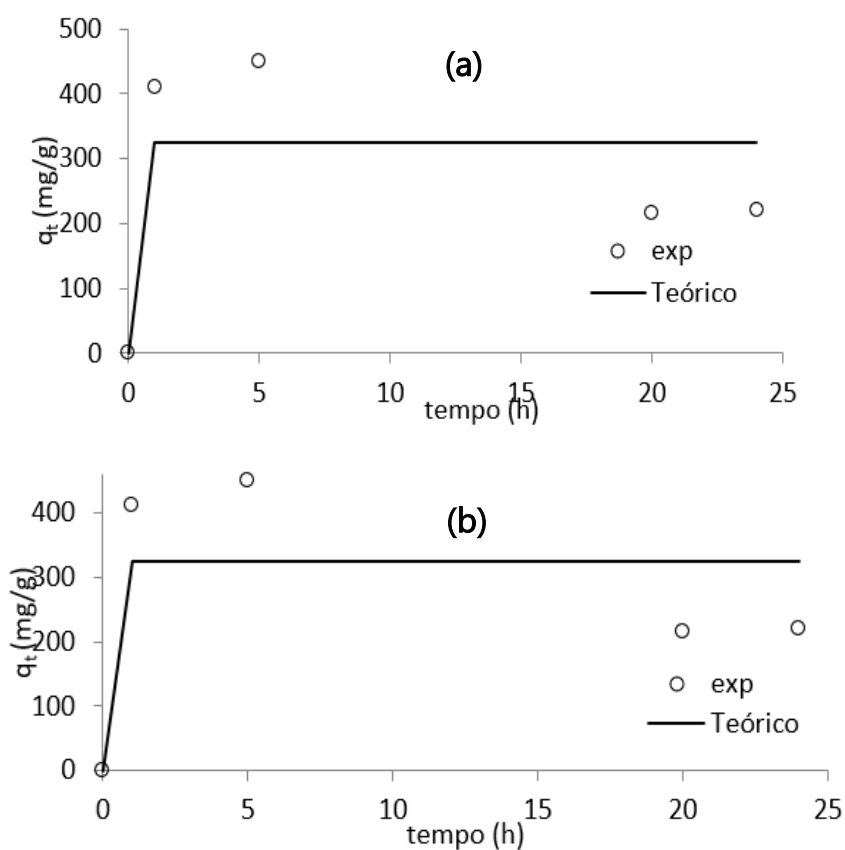


Figura 30 - Modelo cinético de pseudo 1ª (a) e 2ª ordem (b) não-linear ajustados aos dados experimentais com o carvão Babaçu.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros cinéticos, bem como os coeficientes de determinação, obtidos com a aplicação destes modelos.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos obtidos com o ajuste dos modelos cinéticos utilizados.

Carvão	Modelo pseudo -1ª ordem				Modelo pseudo -2ª ordem		
	q _e exp (mg/g)	q _e (mg/g)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²
CAC	200	33.6	-0.0417	0.033	207.6	-0.0057	0.9809
Osso	350	144.3	0.0628	0.3748	340.2	-0.0183	0.9803
CC.CO2	300	358.1	0.011	0.1309	303.7	-0.0188	0.9935
CO.H3PO4	250	88.9	0.028	0.1178	243.4	-0.0184	0.9991

Confirma-se que o carvão de osso apresenta a maior capacidade de adsorção para o metal chumbo. De modo geral, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais.

Devido ao reduzido número de pontos experimentais o ajuste matemático do modelo não conseguiu obter constantes cinéticas de valor positivo.

Estes resultados demonstram que os carvões derivados de resíduos de biomassa agro-industrial podem representar uma alternativa viável aos carvões ativados comerciais.



Conclusão

De acordo com os dados acima dispostos é possível concluir que o uso de biomassa como precursor de carvão ativado representa uma alternativa viável ao uso do carvão mineral no processo de adsorção de águas com elementos orgânicos ou inorgânicos, tais como fármacos e metais pesados.

Os carvões ativados de biomassa de Carolo de Milho e Cortiça apresentam um percentual de remoção tão bom quanto o do carvão comercial. E em termos de capacidade de adsorção a Cortiça apresenta resultados ainda superiores ao carvão de comparação, carvão comercial, o que comprova o potencial da valorização do resíduo do maior produtor de cortiça do mundo à este fármaco.

Na remoção do antibiótico tetraciclina, o carvão ativado comercial apresentou a maior capacidade de adsorção devido à sua maior área superficial e volume poroso, assim como o processo de adsorção mais rápido demonstrado pelo sua constante cinética superior. No entanto, apesar da baixa porosidade do carvão de osso, este apresentou capacidades de adsorção comparáveis aos restantes carvões derivados de biomassa. Neste caso, o elevado conteúdo mineral apresentado pelo carvão de osso poderá estar associado ao seu bom desempenho.

Em termos de remoção dos metais pesados Pb^{2+} e Cu^{2+} podemos concluir que a mais valia para a valorização dos resíduos aqui disposto é ainda mais significativa, sendo todos os carvões de biomassa mais eficientes que o carvão de comparação, carvão comercial. Tendo como destaque o carvão proveniente de biomassa de osso bovino, que apresentou a maior remoção de ambos os metais. Tal poderá dever-se ao conteúdo mineral deste carvão, rico em íons Ca^{2+} , proporcionando uma troca catiónica com os íons de Pb^{2+} e Cu^{2+} . Conclui-se, assim, que na adsorção dos metais as propriedades texturais não são tão importantes como os minerais à superfície dos carvões. De entre os 2 metais estudados, os carvões apresentam maior afinidade para o íon chumbo, pois as capacidades de adsorção apresentadas são superiores.

Quando o foco da análise passa a ser o meio ambiente, a conclusão é que a valorização de resíduos é uma opção de baixo custo e com baixa geração de resíduos finais, e pensando no uso do carvão ativados, ainda há a possibilidade da reutilização dos mesmos, uma mais valia para a gestão de resíduos e para o meio ambiente.

Uma análise para a saúde do homem é que com o uso desse tipo de tratamento final, tanto na ETA e na ETAR pode garantir que esses poluentes não cheguem até consumidor final com tanta facilidade, mitigando problemas de saúde por eles provocados, a médio e longo prazo.

No presente estudo não foram considerados analisar todos os elementos juntos, o que acontece na natureza de forma dinâmica, mostrando que há caminho para mais estudos sobre este tema.

Bibliografia

- ABBAS, S. H.; ISMAIL, I. M.; MOSTAFA, T. M.; SULAYMON, A. H. et al., 2014. Biosorption of Heavy Metals: Review. *Journal of Chemical Science and Technology*, v. 3, n. 4, p. 74–102.
- AHMAD, M., RAJAPAKSHA, A.U., LIM, J.E., ZHANG, M., BOLAN, N., MOHAN, D., VITHANAGE, M., LEE, S.S., OK, Y.S., et al., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere* 99, 19–33.
- AKSU, Z. 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 3–4, p. 997–1026.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. et al., 2000. EFFECT OF CARBON SURFACE CHEMISTRY ON THE REMOVAL OF REACTIVE DYES FROM TEXTILE. *Water research*, v. 34, n. 3, p. 927–935.
- ALLOWAY, B. J., 2013. Sources of heavy metals and metalloids in soils. Em Alloway, B. J. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (3ª. ed.), United Kingdom, Springer.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. 2013 - Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura - *Eng Sanit Ambient* | v.18 n.3 | jul/set 2013 | 187-204.
- AVILA-CAMPOS, M. J. 2008; *Metais Pesados e Seus Efeitos*; www.mundodoquimico.hpg.com.br.
- AVILA-CAMPOS, M. J.; 2007. *Metais Pesados no Organismo*; www.comidavida.blogspot.com.
- BAŁYS, M.; BUCZEK, B.; VOGT, E. 2002 Evaluation of microporous structure of carbon molecular sieves using the pycnometric method. *Studies in Surface Science and Catalysis*. v. 144, p.225–230.
- BARHOUMI, B.; BELDEAN-GALEA, M. S.; AL-RAWABDEH, A. M.; et al. 2019. Occurrence, distribution and ecological risk of trace metals and organic pollutants in surface sediments from a Southeastern European river (Someșu Mic River, Romania). *Science of the Total Environment*, v. 660, p. 660–676.
- BERNARDO, M. M. S.; MADEIRA, C. A. C.; DOS SANTOS NUNES, N. C. L.; et al. 2017. Study of the removal mechanism of aquatic emergent pollutants by new biobased chars. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 28, p. 22698–22708.
- BETTS, A. R.; CHEN, N.; HAMILTON, J. G.; PEAK, D. et al., 2013 . Rates and mechanisms of Zn²⁺ adsorption on a meat and bonemeal biochar. *Environmental Science and Technology*, v. 47, n. 24, p. 14350–14357.
- BILA, D. M. & DEZOTTI, M., 2003. “Fármacos no meio ambiente.” *Quim. Nova*, volume 26, nº 4, pp. 523-530.
- BONECHAR. 2020 Carvão Ativado. Disponível em: <<http://www.bonechar.com.br/carvaoativado>>. Acesso em: 18 de novembro de 2020.

- BONILHA, R.C.F. 2019 - MECANISMO DE REMOÇÃO DE PARACETAMOL E Cu^{2+} DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM CARVÕES ATIVADOS - Tese submetida ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos. Maringá.
- CABELLO F.C., GODFREY H.P., TOMOVA A., IVANOVA L., DÖLZ H., MILLANAO, A. et al. 2013 Antimicrobial use in aquaculture re-examined: Its relevance to antimicrobial resistance and to animal and human health. *Environ Microbiol.* (2013);15(7):1917–42.
- CALDERÓN, J., ORTIZ-PÉREZ, D., YÁÑEZ, L., DÍAZ-BARRIGA, F. 2003. Human exposure to metals. Pathways of exposure, biomarkers of effect, and host factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56, 93-103.
- CARDOSO, M. F. M. 2014 - Estudo do comportamento de argamassas com a utilização de cinzas de coco de babaçu (*Orbignya speciosa*). – Caruaru, 2014. 72f.; il. : 30 cm. ; il.
- CARMO, M. J.; GUBULIN, J. C. 1997. Kinetic and thermodynamic study on adsorption by starchy materials in the ethanol-water system. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 14, n. 3, p. 211–218.
- CASTILHOS, Z. C.; CASTRO, A. M.; RAMOS, A. dos S.; LIMA, C. A.; RODRIGUES, P. de C. et al 2005; Avaliação de Risco a Saúde Humana: Conceitos e Metodologia; Serie de Estudos e Documentos n.º65; Ed. Carlos Cesar Peiter; CETEM/MCT.
- CHUTRTONG, J. 2015. Comparison of Corncob and Corn Using as Fungal Culture Medium. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 197(February), 797–800.
- COLACIOPPO, S. 2001; Higiene e Toxicologia Ocupacional – Metais Pesados; Universidade de São Paulo; Brasil.
- COSTA, H. T. D . 2015 - Concentração de metais pesados nos solos utilizados para agricultura urbana na cidade de Lisboa - Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Lisboa.
- CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MORIN-CRINI, N. 2018. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, v. 17, p. 195–213.
- CRUZ, M. A. P.; GUIMARÃES, L. C. M.; DA COSTA JÚNIOR, E.F.; ROCHA, S. D. F.; MESQUITA, P. L. 2019. Adsorption of crystal violet from aqueous solution in continuous flow system using bone char. *Chemical Engineering Communications*, p. 1 10.
- DE LUNA, M. D. G.; MURNIATI; BUDIANTA, W.; RIVERA, K. K. P.; ARAZO, R. O. 2017. Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 1465–1474.
- DIAS, D.; LAPA, N.; BERNARDO, M.; et al. 2018. Cr(III) removal from synthetic and industrial wastewaters by using co-gasification chars of rice waste streams. *Bioresource Technology*, v. 266, n. April, p. 139–150.
- DIREITO, D. G. 2011 - A Indústria da Cortiça e o seu Potencial de Inovação - Mestrado em Engenharia Química .- Ramo Optimização Energética da Indústria Química - Instituto Superior de Engenharia do Porto - ISEP - Porto.

- EL-HENDAWY, A.-N. A.; SAMRA, S.; GIRGIS, B. 2001. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 180, n. 3, p. 209–221.
- LIAN, F.; SONG, Z.; LIU, Z.; ZHU, L.; XING, B. 2013. "Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu²⁺ and pH", *Environ Pollut* 178 pp. 264-270.
- FAO, 2005 - FAO Fishery Information Data and Statistics Unit. FISHSTAT +Databases and Statistics. Rome, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nation.
- FAOSTAT, 2016. Food and agriculture organization of the United Nations. <http://faostat.fao.org/> acedido em Junho de 2020
- FÉLIX, A. C. M. 2018 - Enriquecimento de "biochars" e carvões ativados com Fósforo. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia.
- FERREIRA, 2019 - FERREIRA, L. M. - Caracterização do bioadsorvente produzido a partir da torta de mamona (*Ricinus communis* L.). - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. 77 f.: il.
- FERREIRA, S. M. N. 2014 - Fotodegradação de micropoluentes orgânicos emergentes - Dissertação de Mestrado Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em Engenharia Civil - Minho.
- GALHETAS, M.; MESTRE, A. S.; PINTO, M. L.; et al. 2014 Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 240, p. 344–351.
- Gil, L., 1998. Cortiça: Produção, Tecnologia e Aplicação. INETI
- GIMBERT, F.; VIJVER, M. G.; COEURDASSIER, M.; SCHEIFLER, R.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; BADOT, P.-M.; VAUFLEURY, A. et al 2008; How Subcellular Partitioning Can Help to Understand Heavy Metal Accumulation and Elimination Kinetics in Snails; *Environmental Toxicology & Chemistry*; Vol. 27 (6): 1284-1292.
- GISELLI, G. & JARDIM, W. F., 2007. "Interferentes endócrinos no ambiente." *Quim. Nova*, volume 30, pp. 695-706.
- GOES, A DE; MARTINS, R. D.; REIS, R. F. DOS. 2004. Efeito De Fungicidas Cúpricos, Aplicados Isoladamente Ou Em Combinação Com Mancozeb, Na Expressão De Sintomas De Fitotoxicidade E Controle Da Ferrugem Causada Por *Puccinia Psidii* Em Goiabeira. *Rev. Bras. Frutic.*, Jaboticabal - SP, v. 26, n. 2, p. 237-240.
- GONZÁLEZ-GARCÍA, P. 2018. Activated carbon from lignocellulosics precursors : A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 1393–1414.
- GUISARD, C. L. M. P. 2013; A Vigilância Ambiental em Saúde Sobre o Uso Agrotóxico em um Município do Vale de Paraíba; Universidade de Taubaté; Taubaté; Brasil.
- HALL, J. L., WILLIAMS, L. E. 2003. Transition metal transporters in plants. *Journal of Experimental Botany*, 54, 2601-2613.
- HO, Y.-S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, v. 136, n. 3, p. 681–689.

- HOMEM, V. M. F. da C. 2011 - Tecnologias Alternativas de Remoção de Antibióticos de Águas Contaminadas. Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Doutor em Engenharia do Ambiente. Porto.
- HOPPEN, M. I.; CARVALHO, K. Q.; FERREIRA, R. C.; et al. 2019. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102862.
- IRIARTE-VELASCO, U.; AYASTUY, J. L.; ZUDAIRE, L.; SIERRA, I. 2014. An insight into the reactions occurring during the chemical activation of bone char. *Chemical Engineering Journal*, v. 251, p. 217-227.
- UTRILLA, J. R.; GÓMEZ-PACHECO, C. V.; SÁNCHEZ-POLO, M.; LÓPEZ-PEÑALVER, J. J.; OCAMPO-PÉREZ, R. 2013. "Tetracycline removal from water by adsorption/ bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents", *J Environ Manage* 131, pp. 16-24.
- JARIA, G.; SILVA, C. P.; OLIVEIRA, J. A. B. P.; et al. 2019. Production of highly efficient activated carbons from industrial wastes for the removal of pharmaceuticals from water—A full factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, v. 370, p. 212–218.
- KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C. 2001. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*, v. 76, n. 1, p. 63–65.
- KHOLODOVA, V. P.; IVANOVA, E. M.; KUZNETSOV, V. V. 2011. Initial steps of copper detoxification: outside and inside of the plant cell. Em Sherameti, I., Varma, A. *Detoxification of heavy metals*, Springer-Verlag.
- KLAASSEN, C. D.; 2001. *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons; Sixth Edition*; McGraw-Hill; 812-837; USA;
- KOESTER, C. J. & MOULIK, A., 2005. "Trends in environmental analysis." *Anal. Chem.*, volume 77, pp. 3737-3754.
- LAGERGREN S. 1898. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kungl. Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar*, v. 24, p. 1–39.
- LAIDLAW, M. A. S., FILIPPELLI, G. M. 2008. Resuspension of urban soils as a persistent source of lead poisoning in children: a review and new directions. *Applied Geochemistry*, 23, 2021-2039.
- LANCINHA, S. E. 2016 - Produção de Biogás como Fonte Renovável de Energia a partir de Resíduos da Cultura do Milho - Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia das Energias Renováveis – FCT UNL – Lisboa.
- LÁSZLÓ, K.; PODKOŚCIELNY, P.; DĄBROWSKI, A. , 2005. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 16, p. 5752–5762.
- LEITE, E. M. A.; AMORIM, L. C. A. 2001; *Toxicologia Geral*; Universidade Federal de Minas Gerais – Faculdade de Farmácia – Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas; Brasil.
- LI, Y.; TAGGART, M. A.; MCKENZIE, C.; et al. , 2019. Utilizing low-cost natural waste for the removal of pharmaceuticals from water: Mechanisms, isotherms and kinetics at low concentrations. *Journal of Cleaner Production*, v. 227, p. 88–97.

- LIMA, J. R. O. 2007. Biodiesel de babaçu (*orbignya sp.*) Obtido por via etanólica. *Quim. Nova*, v. 30, p. 3.
- MA, X.; LIU, X.; ANDERSON, D. P.; CHANG, P. R. 2015. Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. *Food Chemistry*, v.181, p. 133–139..
- MACHADO, L. M. de O. 2013. Estudo da Regeneração com NaOH em Carvão Ativado Saturado Utilizado no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo. 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental – Programa de Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- MAEDA, C. H.; ARAKI, C. A.; MORETTI, A. L.; et al. 2018. Adsorption and desorption cycles of reactive blue BF-5G dye in a bone char fixed-bed column. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1–10.
- MATOS, O. C. 2004; Substancias Naturais de Origem Vegetal com Actividade Biocida: Seu Uso na Protecção de Culturas; Departamento de Fisiologia Vegetal; Estacao Agromonomica Nacional, Biocidas; Oeiras; Portugal; Fevereiro.
- MATOS, R. L. 2017 - Contaminação de Peixes de Aquacultura por Tetraciclinas. Relatório de Estágio e Monografia intitulada "Contaminação de Peixes de Aquacultura por Tetraciclinas" referentes à Unidade Curricular "Estágio", sob orientação, respectivamente, da Dra. Ana Carolina Castanheira e do Professor Doutor André Monteiro Pais Teixeira Pereira e apresentados à Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, para apreciação na prestação de provas públicas de Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas. Coimbra.
- MAVROPOULOS, E. 1999 - A hidroxiapatita como absorvedor de metais – Mestrado/ Fundação Osvaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública. 105 p.
- MAVROPOULOS, Elena. 1999. A hidroxiapatita como removedora de chumbo. 1999. p. 105. Tese (Mestrado em Saúde Pública) – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Toxicologia, São Paulo.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTH, P. 2004. Unit Operations Of Chemical Engineering. 7o ed. ed. McGraw-Hill International.
- MESQUITA, P. L. 2016. Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos de concentrados de eletrodialise e sua contribuição ao reuso de água na indústria de petróleo. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 212 p.
- MIELKE, H. W., GONZALES, C. R., POWELL, E., JARTUN, M., MIELKE, P. W. 2007. Nonlinear association between soil lead and blood lead of children in metropolitan New Orleans, Louisiana: 2000-2005. *Science of the Total Environment*, 388, 43-53.
- MIELKE, H. W., REAGAN, P. L. 1998. Soil is an important pathway of human lead exposure. *Environmental Health Perspectives*, 106 (1), 217-229.
- MOREIRA, S. de A. 2008. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- MULROY, A., 2001. "When the cure is the problem." *Water Environment Technology*, volume 13 (2), pp. 32-36.

- NASCIMENTO et al., 2014 - Nascimento, R. F. do.; Lima A. C. A. de; Vidal, C. B.; Melo, D. de Q.; Raulino, G. S. C.; Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais / Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. : il. ; 21 cm. (Estudos da Pós-Graduação)
- NUSS, E. T., & TANUMIHARDJO, S. A. 2010. Maize: A Paramount Staple Crop in the Context of Global Nutrition, 9, 417–436. <http://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00117.x>
- OORTS, K. 2013. Copper. Em Alloway, B. J. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (3ª. ed.), United Kingdom, Springer.
- PAÍGA, P. et al., 2013. "Pilot monitoring study of ibuprofeno in surfasse waters of north of Portugal." Environ Sci Pollut Res Int, volume 20, pp. 2410-2420.
- PATEL, S.; HAN, J.; QIU, W.; GAO, W. 2015. Synthesis and characterization of mesoporous boné char obtained by pyrolysis of animal bones, for environmental application. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, p. 2368 2377.
- PERAZA, M. A.; AYALA-FIERRO, F.; BARBAR, D. S.; CASAREZ, E.; RAEL, L. T.; 1998. Effects of micronutrients on metal toxicity; Environmental Health Perspectives Supplements; Vol. 106: 203-216.
- PEREIRA, I. C.; CARVALHO, K. Q.; PASSIG, F. H.; et al. 2018. Thermal and thermalacid treated sewage sludge for the removal of dye reactive Red 120: Characteristics, kinetics, isotherms, thermodynamics and response surface methodology design. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 6, p. 7233–7246.
- PEREIRA, J.A., 2015 - INTRODUÇÃO À ESPECTROFOTOMETRIA DE DNA Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar - UP Instituto de Ciências Biomédicas de Abel Salazar - UP Mestrado Integrado em Bioengenharia Mestrado Integrado em Bioengenharia. Termodinâmica.
- PERK, M. van der 2006. Soil and water contamination: from molecular to catchment scale, Netherlands, Taylor & Francis.
- PINTO, R. 2007. Hortas urbanas: espaços para o desenvolvimento sustentável de Braga [Em linha]. Guimarães: Escola de Engenharia, Universidade do Minho.
- PORDATA 2020 - Eurostat | OCDE | Entidades Nacionais - Questionário Conjunto sobre Resíduos; Fonte: PORDATA; Última actualização: 2020-02-20; Dados obtidos em <https://www.pordata.pt> a 15de Outubro de 2020
- QIAN, K., KUMAR, A., ZHANG, H., BELLMER, D., HUHNKE, R., 2015. Recent advances in utilization of biochar. Renew. Sustain. Energy Rev. 42, 1055–1064.
- QUINTIERE, 2015 - Marcelo. Impactos Ambientais – Carvão. Disponível em : <<https://blogdoquintiere.wordpress.com/tag/carvao-mineral-carvao-vegetal-impactosambientais-detalhes-producao-marcelo-quintiere/>> Acessado em : 20 de novembro de 2020.
- PEREZ, R. O.; UTRILLA, J. R.; PACHECO, C. G.; POLO, M. S.; PEÑALVER, J. J. L. 2012, "Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase", Chem Eng J 213, pp. 92
- RANGABHASHIYAM, S.; JAYABALAN, R.; ASOK RAJKUMAR, M.; BALASUBRAMANIAN, P. 2019. Elimination of Toxic Heavy Metals from Aqueous Systems Using Potential Biosorbents: A Review. Green Buildings and Sustainable Engineering. p.291–311.
- ROCHA, A.F. 2009 - Cádmiio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública?" - Monografia, Curso de Ciências da Nutrição - Porto.

- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. 1998. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76–77, p. 271–294.
- ROSS, S. M. 1994. Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems. Em Ross, S. M. *Toxic metals in soil-plant systems*, England, Wiley.
- SAHA, P.; PAUL, B. 2019. Assessment of heavy metal toxicity related with human health risk in the surface water of an industrialized area by a novel technique. *Human and Ecological Risk Assessment*, v. 25, n. 4, p. 966–987.
- SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. 2003. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of colloid and interface science*, v. 264, n. 2, p. 307–12.
- SAMPAIO, F. G.; BOIJINK, C. D. L.; RANTIN, F. T. 2013. O Uso do Sulfato de Cobre em Ecossistemas Aquáticos: fatores que afetam sua toxicidade em peixes de água doce. Jaguariúna, SP.
- SANTOS, L. H., et al., 2013. "Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals." *Science of the Total Environment*, volume 461-462, pp. 302-316.
- SAPKOTA A, SAPKOTA AR, KUCHARSKI M, BURKE J, MCKENZIE S, WALKER P, et al. 2008. Aquaculture practices and potential human health risks: Current knowledge and future priorities. *Environ Int.*;34(8):1215–26.
- SCHNEIDER, E. L. 2008. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná.
- SHEN, Y. 2015. Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 281–295.
- SILVA, I. P. da. 2009 - Avaliação das condições operacionais razão altura/diâmetro e taxa de aplicação superficial na adsorção em sistema modelo carvão de osso/fenol e efluente real de refinaria / Isabel Pereira da Silva ; orientadora Patrícia da Luz Mesquita. -- Ouro Branco, 2019. 99 p.
- SILVA, J.S. 2007- Os Montados - Muito para além das árvores. Vol. III dea Sande Silva [Coord. Ed.], 2007. Coleção Árvores e Florestas de Portugal. Jornal Público/ Fundação Luso-Americana para o Desenvolvimento/ Liga para a Protecção da Natureza. Lisboa. 9
- SILVA, T. P. da 2016- Tratamento de Efluente de Refinaria Utilizando Carvão Ativado : Avaliação da Eficiência e Previsão de Impactos do Processo - UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2016. p. 62 - 66.
- SMITH, W. EUGENE; SMITH, AILEEN M.; 1981. MINAMATA: Words and Photographs; pag.180-191; 1981;
- SOUZA, L. A. 2018. Filtração por carvão ativado. Disponível em: <<https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/filtracao-por-carvao-ativado.htm>>. Acesso em: 28 de novembro, 2020.
- STEINNES, E. 2013.. Em Alloway, B. J. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (3ª. ed.), United Kingdom, Springer.
- SUZUKI, M. 1990. *Adsorption Engineering*. Japan.

- TABAK, A.; EREN, E.; AFSIN, B.; CAGLAR, B. 2009. Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, v. 161, n. 2–3, p. 1087– 94.
- TRAN, H. N.; NGUYEN, H. C.; WOO, S. H.; et al. 2019. Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: a comprehensive and critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 49, n. 23, p. 2155–2219.
- TSAI, W. T.; CHANG, C. Y.; WANG, S. Y.; et al. 2001. Utilization of agricultural waste corn cob for the preparation of carbon adsorbent waste corn cob for the preparation. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 36, n. 5, p. 677–686..
- VARENNES, A. 2003. *Produtividade dos sog«<tsualos e ambiente*, Lisboa, Escolar Editora.
- VRIES, JOHN; 1996. *Food Safety and Toxicity*; CRC; 133-140; USA.
- WAFITI, N. S. A.; LAU, H. L. N.; LOH, S. K.; et al. 2017. Activated carbon from oil palm biomass as potential adsorbent for palm oil mill effluent treatment. *Journal of Oil Palm Research*, v. 29, n. 2, p. 278–290.
- WANG, L., WU, D., TANG, P., FAN, X., & YUAN, Q. 2012. Xylitol production from corncob hydrolysate using polyurethane foam with immobilized *Candida tropicalis*. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 1106–1113.
- WEBER, W. J.; SMITH, E. H. 1986. Activated carbon adsorption: the state of the art. *Studies in Environmental Science*, v. 29, p. 455–492.
- YAO, X., & XU, K. 2016. Comparative study of characterization and utilization of corncob ashes from gasification process and combustion process. *Construction and Building Materials*, 119, 215–222.
- ZBAIR, M.; AIT AHSAINE, H.; ANFAR, Z. 2018. Porous carbon by microwave assisted pyrolysis: An effective and low-cost adsorbent for sulfamethoxazole adsorption and optimization using response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, v. 202, p. 571–581.
- ZUKOWSKA, J., BIZIUK, M. 2008. Methodological evaluation of method for dietary heavy metal intake. *Journal of Food Science*, 73 (2), R21-R29.

Anexo

Tabela 5 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de TTC com o carvão CAC.

tempo (h)	m _{carvão} (g)	Absorv. 360 nm	[TTC] _{não ads.} (mg/L)	[TTC] _{ads.} (mg/L)	m _{TTC ads.} (mg)	%Remoção	q _t (mg _{TTC} /g _{carvão})
0	-	2,0956	81,04	0,0000	0,00	0,00	0,000
0	-	2,0703	80,03	0,0000	0,00	0,00	0,000
0.083 (1)	0,005	2,0643	79,79	1,2520	0,03	1,54	6,260
0.083 (2)	0,005	2,0382	78,74	2,2960	0,06	2,83	11,480
0.25 (1)	0,005	2,0300	78,42	2,6240	0,07	3,24	13,120
0.25 (2)	0,005	2,0330	78,54	2,5040	0,06	3,09	12,520
0.5 (1)	0,005	2,0326	78,52	2,5200	0,06	3,11	12,600
0.5 (2)	0,005	2,0401	78,82	2,2200	0,06	2,74	11,100
1 (1)	0,005	2,0094	77,59	3,4480	0,09	4,25	17,240
1 (2)	0,005	1,9752	76,22	4,8160	0,12	5,94	24,080
3 (1)	0,005	1,9179	73,93	7,1080	0,18	8,77	35,540
3 (2)	0,005	1,8887	72,76	8,2752	0,21	10,21	41,376
5 (1)	0,005	1,7770	68,30	12,7440	0,32	15,73	63,720
5 (2)	0,005	1,8173	69,91	11,1320	0,28	13,74	55,660
16 (1)	0,005	1,5297	58,40	22,6360	0,57	27,93	113,180
16 (2)	0,005	1,5218	58,09	22,9520	0,57	28,32	114,760
20 (1)	0,005	1,4445	55,00	26,0440	0,65	32,14	130,220
20 (2)	0,005	1,3492	51,18	29,8560	0,75	36,84	149,280
24 (1)	0,005	1,1627	43,72	37,3160	0,93	46,05	186,580
24 (2)	0,005	1,4687	55,96	25,0760	0,63	30,94	125,380
48 (1)	0,0054	1,5014	57,272	22,76	0,57	28,44	105,35
48 (2)	0,0051	1,5395	58,796	21,23	0,53	26,53	104,08
72 (1)	0,0048	1,5145	57,796	22,23	0,56	27,78	115,79
72 (2)	0,0054	1,2461	47,06	32,97	0,82	41,20	152,63

Tabela 6 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de TTC com o Carvão Osso (OSSO).

tempo (h)	m _{carvão} (g)	Absorv. 360 nm	[TTC] _{não ads.} (mg/L)	[TTC] _{ads.} (mg/L)	m _{TTC ads.} (mg)	%Remoção	q _t (mg _{TTC} /g _{carvão})
0	-	2,0956	81,04	0,0000	0,00	0,00	0,000
0	-	2,0703	80,03	0,0000	0,00	0,00	0,000
0.083 (1)	0,0055	2,0134	77,75	3,2880	0,08	4,06	14,945
0.083 (2)	0,0053	2,0945	81,00	0,0440	0,00	0,05	0,208
0.25 (1)	0,005	2,0754	80,23	0,8080	0,02	1,00	4,040
0.25 (2)	0,0056	2,0170	77,90	3,1440	0,08	3,88	14,036
0.5 (1)	0,0056	2,0179	77,93	3,1080	0,08	3,84	13,875
0.5 (2)	0,0055	2,0086	77,56	3,4800	0,09	4,29	15,818
1 (1)	0,053	2,0127	77,72	3,3160	0,08	4,09	1,564
1 (2)	0,0053	2,0587	79,56	1,4760	0,04	1,82	6,962
3 (1)	0,005	2,0862	80,66	0,3760	0,01	0,46	1,880
3 (2)	0,0052	1,9982	77,14	3,8960	0,10	4,81	18,731
5 (1)	0,005	1,9986	77,16	3,8800	0,10	4,79	19,400
5 (2)	0,005	1,9906	76,84	4,2000	0,11	5,18	21,000
8 (1)	0,0055	1,9644	74,71	6,3280	0,16	7,81	29,849
8 (2)	0,0055	1,9004	73,48	7,5560	0,19	9,32	34,345
20 (1)	0,0053	1,9374	72,71	8,3280	0,21	10,28	37,179
20 (2)	0,0055	1,9067	74,79	6,2480	0,16	7,71	30,627
24 (1)	0,0056	1,8874	72,71	8,3280	0,21	10,28	37,179
24 (2)	0,0051	1,9394	74,79	6,2480	0,16	7,71	30,627
48 (1)	0,0051	1,7713	68,07	11,9600	0,30	14,94	58,627
48 (2)	0,0048	1,8499	71,21	8,8160	0,22	11,02	45,917
72 (1)	0,0051	1,698	65,14	14,8920	0,37	18,61	73,000
72 (2)	0,005	1,7435	66,96	13,0720	0,33	16,33	65,360

Tabela 7 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de TTC com o Carvão Carolo de Milho (CM)

tempo (h)	m _{carvão} (g)	Absorv. 360 nm	[TTC] _{não ads.} (mg/L)	[TTC] _{ads.} (mg/L)	m _{TTC ads.} (mg)	%Remoção	q _t (mg _{TTC} /g _{carvão})
0	-	2,0956	81,04	0,0000	0,00	0,00	0,000
0	-	2,0703	80,03	0,0000	0,00	0,00	0,000
0.083 (1)	0,005	2,0275	78,32	2,7240	0,07	3,36	13,620
0.083 (2)	0,005	2,0188	77,97	3,0720	0,08	3,79	15,360
0.25 (1)	0,0055	2,0279	78,33	2,7080	0,07	3,34	12,309
0.25 (2)	0,0051	2,0084	77,55	3,4880	0,09	4,30	17,098
0.5 (1)	0,0051	2,0134	77,75	3,2880	0,08	4,06	16,118
0.5 (2)	0,0053	1,9839	76,57	4,4680	0,11	5,51	21,075
1 (1)	0,0051	2,0249	78,21	2,8280	0,07	3,49	13,863
1 (2)	0,0049	2,0151	77,82	3,2200	0,08	3,97	16,429
3 (1)	0,0051	2,0210	78,06	2,9840	0,07	3,68	14,627
3 (2)	0,0053	1,9955	77,04	4,0040	0,10	4,94	18,887
5 (1)	0,0055	2,0034	77,35	3,6880	0,09	4,55	16,764
5 (2)	0,005	1,9541	75,38	5,6600	0,14	6,98	28,300
8 (1)	0,0054	1,9847	74,58	6,4600	0,16	7,97	32,300
8 (2)	0,0051	2,0623	76,17	4,8720	0,12	6,01	24,360
20 (1)	0,005	1,9341	75,12	5,9160	0,15	7,30	29,000
20 (2)	0,005	1,9738	75,50	5,5440	0,14	6,84	27,720
24 (1)	0,0051	1,9477	75,12	5,9160	0,15	7,30	29,000
24 (2)	0,005	1,9570	75,50	5,5440	0,14	6,84	27,720
48 (1)	0,0049	1,8795	72,40	7,6320	0,19	9,54	38,939
48 (2)	0,0052	1,8161	69,86	10,1680	0,25	12,71	48,885
72 (1)	0,0049	1,7844	68,59	11,4360	0,29	14,29	58,347
72 (2)	0,0049	1,7993	69,19	10,8400	0,27	13,55	55,306

Tabela 8 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de TTC com o Carvão Cortiça (COR)

tempo (h)	m _{carvão} (g)	Absorv. 360 nm	[TTC] _{não ads.} (mg/L)	[TTC] _{ads.} (mg/L)	m _{TTC ads.} (mg)	%Remoção	q _t (mg _{TTC} /g _{carvão})
0	-	2,0956	81,04	0,0000	0,00	0,00	0,000
0	-	2,0703	80,03	0,0000	0,00	0,00	0,000
0.083 (1)	0,0053	2,0347	78,60	2,4360	0,06	3,01	11,491
0.083 (2)	0,005	2,0298	78,41	2,6320	0,07	3,25	13,160
0.25 (1)	0,0052	2,0176	77,92	3,1200	0,08	3,85	15,000
0.25 (2)	0,0051	2,0343	78,59	2,4520	0,06	3,03	12,020
0.5 (1)	0,0055	2,0502	79,22	1,8160	0,05	2,24	8,255
0.5 (2)	0,0053	2,0388	78,77	2,2720	0,06	2,80	10,717
1 (1)	0,0055	2,1083	81,55	-0,5080	-0,01	-0,63	-2,309
1 (2)	0,005	2,0499	79,21	1,8280	0,05	2,26	9,140
3 (1)	0,005	2,0353	78,63	2,4120	0,06	2,98	12,060
3 (2)	0,0053	2,0862	80,66	0,3760	0,01	0,46	1,774
5 (1)	0,0051	2,0284	78,35	2,6880	0,07	3,32	13,176
5 (2)	0,005	2,0081	77,54	3,5000	0,09	4,32	17,500
8 (1)	0,0056	1,9629	75,83	5,2120	0,13	6,43	25,058
8 (2)	0,0052	1,9733	74,80	6,2400	0,16	7,70	30,588
20 (1)	0,0052	1,9653	72,84	8,2040	0,21	10,12	41,020
20 (2)	0,0051	1,9396	72,74	8,2960	0,21	10,24	41,480
24 (1)	0,005	1,8905	72,84	8,2040	0,21	10,12	41,020
24 (2)	0,005	1,8882	72,74	8,2960	0,21	10,24	41,480
48 (1)	0,005	1,7804	68,43	11,5960	0,29	14,49	57,980
48 (2)	0,0049	1,8011	69,26	10,7680	0,27	13,46	54,939
72 (1)	0,005	1,8234	70,15	9,8760	0,25	12,34	49,380
72 (2)	0,0049	1,7598	67,61	12,4200	0,31	15,52	63,367

Tabela 9 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção Pb²⁺ com o Carvão Comercial (CAC).

tempo (h)	m _{carvão} (g)	[Pb] _{não ads.} (mg/L)	[Pb] _{ads.} (mg/L)	m _{Pb ads.} (mg)	%Remoção	q _t (mg _{Pb} /g _{carvão})
0	-	446,64	0,0000	0,00	0,00	0,000
0,083	0,0048		446,6400	6,70	100,00	1395,750
0,25	0,005		446,6400	6,70	100,00	1339,920
0,5	0,005		446,6400	6,70	100,00	1339,920
1	0,0049	362,64	84,0000	1,26	18,81	257,143
3	0,0048		446,6400	6,70	100,00	1395,750
5	0,0049	332,49	114,1473	1,71	25,56	349,431
8	0,0048		446,6400	6,70	100,00	1395,750
20	0,005	380,94	65,7028	0,99	14,71	197,109
24	0,0049	371,95	74,6915	1,12	16,72	228,648

Tabela 10 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de Pb²⁺ com o Carvão OSSO.

tempo (h)	m _{carvão} (g)	[Pb] _{não ads.} (mg/L)	[Pb] _{ads.} (mg/L)	m _{Pb ads.} (mg)	%Remoção	q _t (mg _{Pb} /g _{carvão})
0	-	446,64	0,0000	0,00	0,00	0,000
0,083	0,0054		446,6400	6,70	100,00	1240,667
0,25	0,0048		446,6400	6,70	100,00	1395,750
0,5	0,0049		446,6400	6,70	100,00	1367,265
1	0,0049	345,52	101,1236	1,52	22,64	309,562
3	0,0051		446,6400	6,70	100,00	1313,647
5	0,0049	334,89	111,7535	1,68	25,02	342,103
8	0,0051		446,6400	6,70	100,00	1313,647
20	0,0049	321,21	125,4255	1,88	28,08	383,956
24	0,005	340,19	106,4459	1,60	23,83	319,338

Tabela 11 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de Pb²⁺ com o Carvão Carolo de Milho (CM)

tempo (h)	m _{carvão} (g)	[Pb] _{não ads.} (mg/L)	[Pb] _{ads.} (mg/L)	m _{Pb ads.} (mg)	%Remoção	q _t (mg _{Pb} /g _{carvão})
0	-	446,64	0,0000	0,00	0,00	0,000
0,083	0,0052		446,6400	6,70	100,00	1288,385
0,25	0,005		446,6400	6,70	100,00	1339,920
0,5	0,0048		446,6400	6,70	100,00	1395,750
1	0,0051	359,31	87,3256	1,31	19,55	256,840
3	0,0049	336,69	109,9501	1,65	24,62	336,582
5	0,0048	332,44	114,1968	1,71	25,57	356,865
8	0,0051		446,6400	6,70	100,00	1313,647
20	0,005	350,64	95,9978	1,44	21,49	287,993
24	0,0049	342,62	104,0172	1,56	23,29	318,420

Tabela 12 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de Pb²⁺ com o Carvão Cortiça (COR)

tempo (h)	m_{carvão} (g)	[Pb]_{não ads.} (mg/L)	[Pb]_{ads.} (mg/L)	m_{Pb ads.} (mg)	%Remoção	q_t (mg_{Pb}/g_{carvão})
0	-	446,64	0,0000	0,00	0,00	0,000
0,083	0,005		446,6400	6,70	100,00	1339,920
0,25	0,0051		446,6400	6,70	100,00	1313,647
0,5	0,005		446,6400	6,70	100,00	1339,920
1	0,005	367,35	79,2876	1,19	17,75	237,863
3	0,005		446,6400	6,70	100,00	1339,920
5	0,0049	356,50	90,1400	1,35	20,18	275,939
8	0,0051		446,6400	6,70	100,00	1313,647
20	0,0049	367,54	79,0978	1,19	17,71	242,136
24	0,005	364,05	82,5928	1,24	18,49	247,779

Tabela 13 - Dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de Pb²⁺ com o Carvão Babaçu (BAB)

tempo (h)	m_{carvão} (g)	[Pb]_{não ads.} (mg/L)	[Pb]_{ads.} (mg/L)	m_{Pb ads.} (mg)	%Remoção	q_t (mg_{Pb}/g_{carvão})
0	-	446,64	0,0000	0,00	0,00	0,000
0,083	0,0048		446,6400	6,70	100,00	1395,750
0,25	0,005		446,6400	6,70	100,00	1339,920
0,5	0,0051		446,6400	6,70	100,00	1313,647
1	0,005	309,51	137,1334	2,06	30,70	411,400
3	0,0052		446,6400	6,70	100,00	1288,385
5	0,005	296,73	149,9128	2,25	33,56	449,739
8	0,005		446,6400	6,70	100,00	1339,920
20	0,0052	371,95	74,6918	1,12	16,72	215,457
24	0,0052	370,41	76,2344	1,14	17,07	219,907